

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Guy LARTIGAU

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DES TRICHLORO-1, 1, 1 NITRO-3 ALCANES
SIMPLES ET A FONCTIONS COMPLEXES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Avril 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. DREUX

G. DESCOTES

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Guy LARTIGAU

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DES TRICHLORO-1, 1, 1 NITRO-3 ALCANES
SIMPLES ET A FONCTIONS COMPLEXES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Avril 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE	Président
J. DREUX	} Membres du Jury
G. DESCOTES	

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle

Professeurs (suite).

MM. PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences .

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
MARTEL	Mécanique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale

Maîtres de Conférences (suite).

MM. TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT Roger	Physique M. P. C.

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif.

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0002

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde admiration et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS.

A MA FEMME.

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1964 au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il nous a constamment guidé dans nos recherches et fait bénéficier de sa haute compétence en chimie organique.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur J. DREUX et à Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, qui nous a sans cesse conseillé, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle grâce à laquelle ce travail a pu être entrepris et conduit à sa fin.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Micro-analyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

Nous remercions également Madame R. RANC pour son aide au cours de la rédaction de ce travail.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre amicale sympathie.

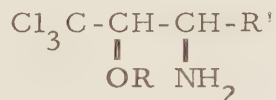
INTRODUCTION.

La désamination nitreuse des amines primaires, les réactions d'addition sur les nitroalcènes, l'utilisation des nitroalcanes en synthèse organique, ont fait l'objet de très nombreuses études, mais si l'atome de carbone, adjacent à celui qui porte les fonctions sus-nommées, est soudé au groupement trichlorométhyle, le nombre des publications se rapportant à de tels composés devient alors très limité. En effet, nous trouvons seulement quelques travaux concernant la préparation et les propriétés des trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes.

Dans le présent travail, outre la préparation de composés non encore décrits, nous nous sommes surtout intéressés aux conséquences que pouvait entraîner la présence d'un tel groupement, et de son effet inducteur -I, dans la chaîne carbonée : influence sur les ions carbonium et leur évolution, activation de la double liaison dans le cas des nitroalcènes, possibilité de déchlorhydratation et formation de l'enchaînement dichlorovinyle ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}\leq$), enfin activation des halogénures allyliques.

Nous diviserons l'exposé de nos résultats en quatre parties ;

Dans la première, nous préparerons des amines primaires α -trichlorométhylées :



que nous soumettrons ensuite à la désamination nitreuse.

Dans la seconde partie, nous étudierons les propriétés additives des trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes et principalement l'action des organomagnésiens mixtes sur ceux-ci.

Une troisième partie sera consacrée à l'étude de quelques réactions des trichloro-1,1,1 nitro-3 alcanes : condensation avec le formaldéhyde, oxydation du groupement nitro par le permanganate de potassium et hydrolyse acide de quelques composés nitrés primaires.

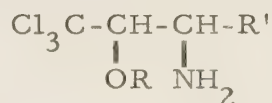
Enfin, nous avons synthétisé un chlorure allylique, le tétrachloro-1,1,1,4 butène-2, dont nous avons amorcé l'étude dans la quatrième partie, en le faisant réagir sur un organo-magnésien mixte, sur une amine secondaire et en mesurant sa réactivité.

PREMIERE PARTIE.

PREPARATION ET DESAMINATION NITREUSE
D'AMINES COMPLEXES α -TRICHLOROMETHYLEES .

INTRODUCTION.

La désamination nitreuse des α -amino-alcools et des amines α -alcooxylées donne lieu à des transpositions. Il nous a paru intéressant de soumettre à cette réaction des amines primaires de ce type, mais comportant en outre le groupement trichlorométhyle en α de la fonction amine :



où R représente un atome d'hydrogène ou bien un radical alcoyle.

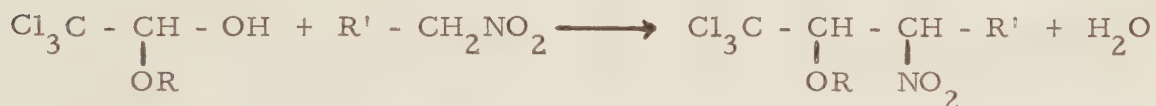
Dans un premier chapitre, nous étudierons les différentes étapes qui conduisent à l'obtention de ces produits. Leur désamination nitreuse en phase aqueuse fera l'objet d'un deuxième chapitre où nous essaierons d'expliquer l'influence du groupement trichlorométhyle dans cette réaction.

CHAPITRE I

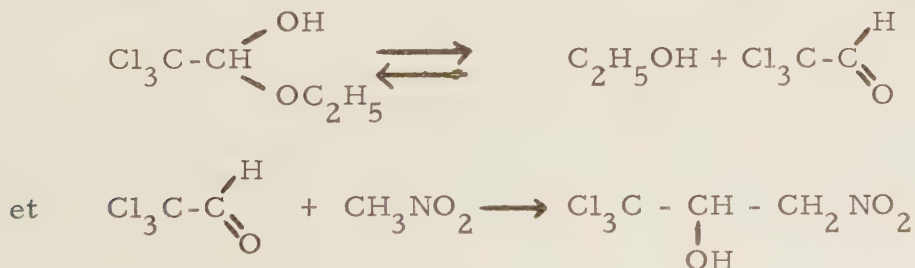
PREPARATION DES AMINES α -TRICHLOROMETHYLEES.

A - PARTIE THEORIQUE.

Le premier objectif de ce travail était la préparation des tri-chloro-1, 1, 1 alcoxy-2 nitro-3 alcanes par condensation d'un hémiacétal du chloral avec un nitroalcane simple, suivant la réaction :



De nombreux essais furent tentés avec l'éthylate de chloral ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) et le nitrométhane ($\text{R}' = \text{H}$), mais nous n'avons jamais obtenu le composé nitré attendu, le plus souvent l'hémiacétal se décomposant en alcool et chloral, ce dernier réagissant avec le nitrométhane pour donner le nitro-alcool correspondant :



Devant cet échec, nous avons alors utilisé une méthode plus

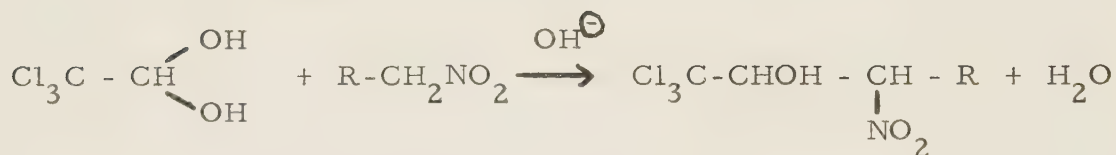
classique, mais aussi beaucoup plus longue :

- a) Condensation de l'hydrate de chloral avec un nitroalcane,
- b) Déshydratation du nitro-alcool obtenu, en passant intermédiairement par l'ester acétique,
- c) Condensation d'un alcool sur l' α -nitroalcène.

La réduction du groupement nitro étant ensuite effectuée par le chlorure stanneux. Nous allons voir en détails chacune de ces étapes.

I - CONDENSATION DE L'HYDRATE DE CHLORAL AVEC LES NITRO-ALCANES.

La réaction s'écrit :



HENRY (1) observa pour la première fois la condensation des aldéhydes avec le nitrométhane et il constata que les nitro-alcools se forment en milieu légèrement alcalin. Il étudia, en particulier, le chloral (2) mais ce n'est que beaucoup plus tard, à partir de 1935, que cet aldéhyde fut l'objet de travaux plus approfondis. Ainsi, l'hydrate de chloral fut condensé avec des nitroalcane simples, nitrométhane (3, 4, 5), nitroéthane, nitropropane et phénylnitrométhane (4, 6, 7), en présence de bases faibles comme le sulfite de sodium (3, 6, 9), le carbonate de potassium (3, 4, 5, 6), l'acétate de sodium et le borax (3), et également en présence d'éthylate d'aluminium ou de magnésium (7). Enfin, plus récemment (8), la condensation fut effectuée en phase gazeuse avec, comme catalyseur, du sulfate de magnésium et des amines.

Nous avons condensé l'hydrate de chloral avec le nitrométhane et le nitroéthane, en présence de carbonate de potassium et sans solvant (5). Cette méthode a l'avantage d'être très simple et rapide, les quantités de catalyseur employées sont très faibles et les rendements excellents.

Il est intéressant de noter que ces nitro-alcools trichlorométhylés possèdent des propriétés herbicides (9, 10) et sont également utilisés comme

lubrifiants, pour les turbines à gaz notamment, à une teneur de 0,05 à 15 % dans les huiles (11).

II - OBTENTION DES α -NITROALCÈNES.

La déshydratation des nitro-alcools en nitroalcènes peut s'effectuer directement suivant diverses méthodes, ainsi en présence de chlorure de zinc (12) ou d'anhydride phtalique (13).

IRVING et FULLER (14) ont déshydraté le trichloro-1,1,1 nitro-3 propanol-2 par l'anhydride phosphorique, BACHMAN et STANDISH (8) ont obtenu, en une seule étape, des trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes en condensant le chloral avec des nitroalcènes en phase gazeuse. HENRY (15) et IRVING (16), en traitant le trichloro-1,1,1 nitro-3 propanol-2 par le pentachlorure de phosphore, croyaient obtenir le dérivé tétrachloré, mais BROWER et BURKETT (17), répétant la même opération, démontrèrent qu'ils obtenaient uniquement le nitroalcène ; cette méthode de déshydratation fut reprise récemment (18) en solution chloroformique.

Les procédés les plus généraux et aussi les plus employés font intervenir des esters comme intermédiaires :

a) réaction des alcènes avec le peroxyde d'azote suivie d'un traitement alcalin (19).

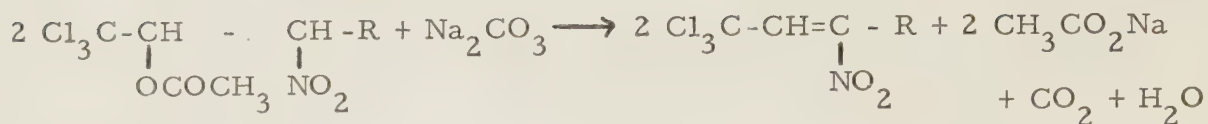
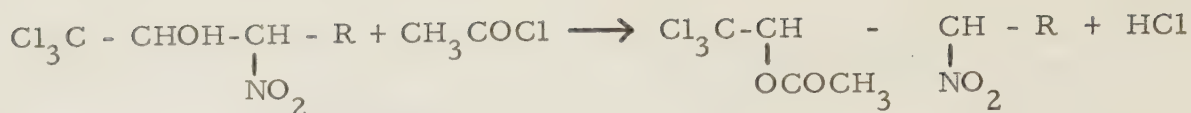
b) traitement des acétates nitrés par un agent alcalin doux : carbonate de sodium, bicarbonate de sodium ou de potassium, acétate de sodium (20, 21).

c) pyrolyse des benzoates (22) et des acétates nitrés (23).

d) distillation des acétates nitrés en présence d'une trace d'acétate de sodium ou de potassium (24).

Pour les nitro-alcools trichlorométhylés étudiés, l'acétate intermédiaire est formé par action de l'anhydride acétique (3, 6, 25) ou du chlorure d'acétyle (17), et l'ester est traité par le bicarbonate de potassium (14, 20 a), le carbonate de sodium (17) ou l'acétate de sodium (25).

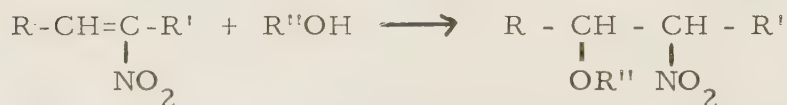
Nous avons préparé un nitroalcène primaire, le trichloro-1,1,1 nitro-3 propène-2, et un nitroalcène secondaire, le trichloro-1,1,1 nitro-3 butène-2, en acétylant les nitro-alcools correspondants par le chlorure d'acétyle et en traitant les acétates formés par le carbonate de sodium dans le benzène à reflux (17) :



Ces trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes sont employés dans l'industrie comme herbicides (10), engrais "fumigants" et "nématocides" (25).

III - ADDITION DES ALCOOLS SUR LES α -NITROALCÈNES.

Les alcools s'additionnent sur les α -nitroalcènes suivant la réaction :



Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux et nous n'en rappellerons brièvement que les principales méthodes :

- a) Condensation en présence de catalyseurs basiques (26)
- b) Sans catalyseur (21, 27, 28)

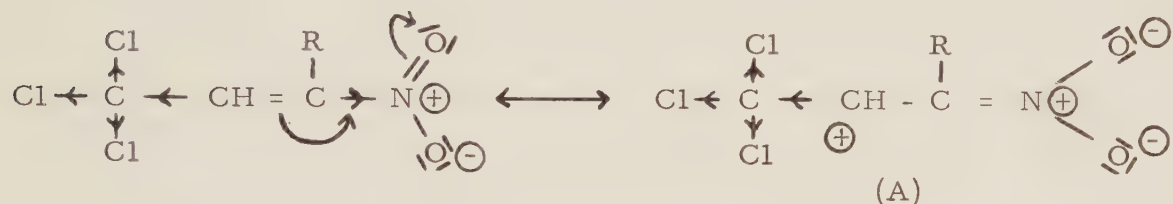
c) Addition des alcools sur les nitroalcènes en présence d'alcoolate de sodium ou addition directe de l'alcoolate sur le nitroalcène dans un solvant inerte (29, 30).

De nombreux alcools (31) ainsi que l'éthylène-glycol (32) ont été condensés sur le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2, par simple chauffage à 100°-120° pendant 1 à 4 jours, avec de très bons rendements.

Nous avons condensé l'alcool éthylique sur le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 en chauffant le mélange à reflux durant une vingtaine d'heures, mais avec le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2, en opérant dans les mêmes conditions, nous avons récupéré uniquement les produits de départ ; pour effectuer cette condensation, et avec un bon rendement, nous avons fait appel à l'éthylate de sodium.

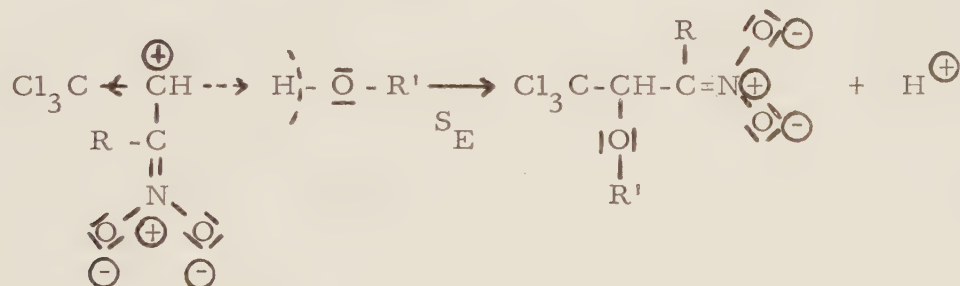
Mécanismes de la réaction.

Si les liaisons éthyléniques isolées sont généralement insensibles aux attaques nucléophiles, il n'en est plus de même lorsqu'elles sont conjuguées avec des groupes accepteurs d'électrons. Ces attaques sont très faciles lorsque les éthyléniques sont directement conjugués avec des groupements doués d'un effet mésomère - M important, tels les groupes carbalcoxyles, carbonyles, nitriles, nitro, ou même sulfones.

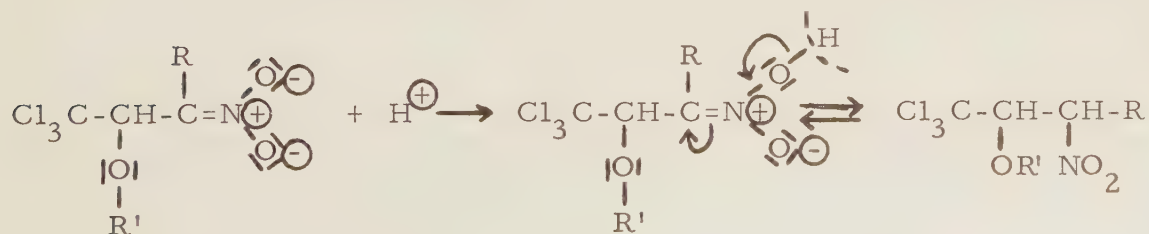


L'effet inducteur - I des atomes de chlore et l'effet mésomère - M du groupement nitro (auquel se superpose l'effet inducteur - I dû à la polarité positive de l'atome d'azote) rendent l'atome de carbone central positif, et augmentent de ce fait l'activation de la double liaison qui va alors pouvoir subir des additions nucléophiles 1-4 (33).

1) Sans catalyseur, on peut admettre que le carbocation (A) attaque l'alcool avec départ électrofuge d'un proton (substitution électrophile) :



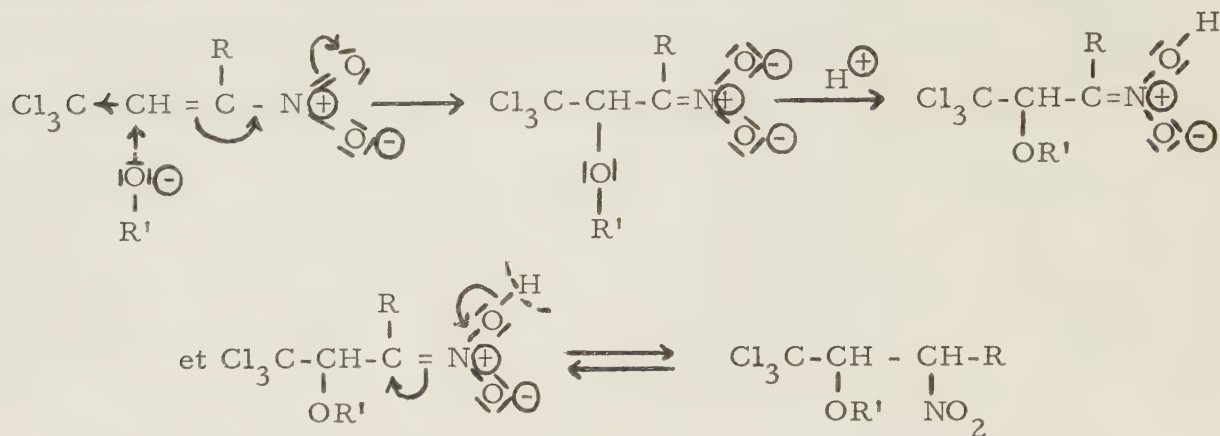
Le proton ainsi libéré se fixerait de suite sur l'oxygène :



2) Si la réaction a lieu en présence d'alcoolate de sodium :

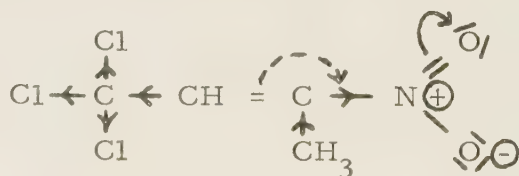


il y a attaque nucléophile de la double liaison par l'anion alcoolate, suivie de la fixation d'un proton sur l'oxygène lors de l'hydrolyse acide :



Interprétation des résultats.

Si la réaction a lieu sans catalyseur, nous supposons la formation préalable du carbocation (A) ; quand $R = CH_3$, l'effet inducteur + I du groupement méthyle (compensant en partie les effets - M et - I du groupe nitro) serait donc suffisant pour empêcher le rabattement d'un doublet de la liaison éthylénique et ainsi on expliquerait l'échec constaté avec le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2 :



Cette hypothèse semble confirmée si l'on considère le trifluoro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 (28) et le trifluoro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2 (30), qui se conduisent exactement de la même manière que nos deux nitroalcènes primaire et secondaire.

IV - REDUCTION DES HYDROXY-2 ET ETHOXY-2 TRICHLORO-1, 1, 1 NITRO-3 ALCANES EN AMINES.

La réduction des dérivés nitrés a fait l'objet de nombreux travaux et dans "Houben-Weyl" (34), nous trouvons une bibliographie très complète.

La réduction d'un composé nitré comporte différents degrés (dérivé nitrosé, dérivé hydroxylaminé), pour aboutir finalement à une amine. La plupart des réducteurs (hydrogénation catalytique sur nickel, cuivre, platine ; réduction par le fer et l'acide acétique, l'étain ou le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique ; l'aluminohydrure de lithium ; etc) conduisent directement à l'amine.

Dans le cadre de notre étude, nous avons affaire à des composés nitrés trichlorométhylés et les atomes de chlore risquent d'être vulnérables, en particulier à une hydrogénation catalytique. Ainsi, MALKIEL et MASON (4) hydrogènant catalytiquement sur nickel Raney différents nitro-alcools trichlorométhylés croyaient obtenir les amines correspondantes ; COMPTON et coll. (5) reprenant la même expérience avec le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propanol-2 obtinrent le dichloro-1, 1 amino-3 propanol-2. Un atome de chlore était réduit lors de l'hydrogénation. Les mêmes auteurs (5) préparèrent le trichloro-1, 1, 1 amino-3 propanol-2 en réduisant le groupement nitro par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, produit déjà obtenu par CHATTAWAY et WITHERINGTON (35) en employant comme agent réducteur l'étain et l'acide chlorhydrique.

BROWER et BURKETT (17) essayèrent plusieurs méthodes pour réduire des trichloro-1, 1, 1 arylamino-2 nitro-3 propanes, mais seule la méthode au chlorure stanneux s'avéra convenable. Ce réducteur fut également employé avec succès pour réduire un grand nombre de trichloro-1, 1, 1 alcoxy-2 nitro-3 propanes en amines correspondantes (31) et le groupement nitro dans des molécules plus complexes mais possédant toujours l'enchaînement trichlorométhylé (32).

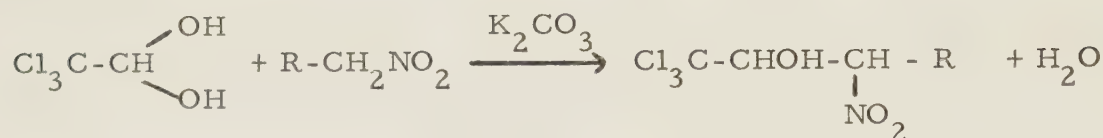
Quant aux composés trifluorés correspondants, ils sont réduits catalytiquement sur nickel Raney en amines, sans qu'un atome de fluor soit touché ; il en va ainsi pour de nombreux nitroalcane polyfluorés (21 a, 28, 30). Cette différence de réactivité entre le fluor et le chlore est en relation avec leur stabilité qui dépend de leur chaleur de formation, donc des énergies de liaison C-X :

C - F	107 kcal
C - Cl	66,5 kcal.

Nous avons réduit les nitro-alcools trichlorométhylés en amines correspondantes par le chlorure stanneux selon la technique décrite par COMPTON et coll. (5). Après plusieurs échecs avec l'aluminohydrure de lithium, nous avons réduit les trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 propane et butane en amines correspondantes, également par le chlorure stanneux (31). L'inconvénient majeur de ce procédé de réduction réside dans l'élimination des sels d'étain, surtout dans le cas des nitro-alcools, car n'oublions pas que les alcools trichlorométhylés sont scindés par les bases (36) en chloroforme et composés carbonylés, ce qui nous oblige à employer l'hydrogène sulfuré pour éliminer ces sels.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

I - OBTENTION DES NITRO-ALCOOLS.



Mode opératoire général.

Dans un ballon à trois cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une gaine thermométrique et d'une agitation centrale, on porte le mélange hydrate de chloral - nitroalcane à environ 50°. On ajoute alors le carbonate de potassium par petites portions. La réaction démarre soudainement avec élévation de la température jusque vers 70°-80° et coloration en rouge brun de la masse réactionnelle. Quand la réaction est terminée, le produit est lavé trois fois par 50 ml d'eau et cette eau de lavage est extraite deux fois par 50 ml d'éther. On chasse le solvant et on distille.

Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propanol-2 $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (R = H).

<u>Réactifs</u> - Hydrate de chloral	: 165,5 g (1 mole)
Nitrométhane	: 73 g (1,2 mole)
Carbonate de potassium	: 1,9 g

Quand tout le carbonate est ajouté, on laisse le milieu refroidir sous agitation. Après traitement, on recueille à la distillation : $\text{Eb}_{19} = 139^\circ - 140^\circ$; 198 g ; Rdt = 95 %.

Solide blanc, $\text{Eb}_{14} = 133^\circ$; $\text{Eb}_{19} = 139-140^\circ$; F = 43°-44° (bain de mercure) ; constantes en accord avec la littérature (3, 5, 8a).

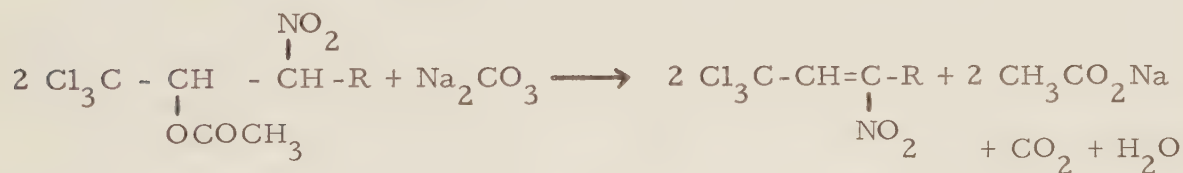
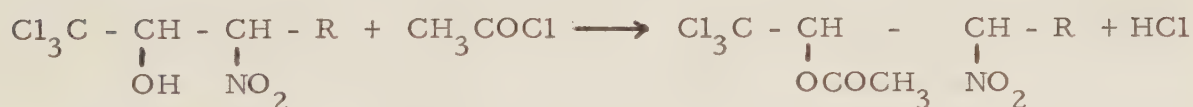
Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butanol-2 $C_4H_6Cl_3NO_3$ (R = CH_3).

Réactifs - Hydrate de chloral : 165,5 g (1 mole)
 Nitroéthane : 90 g (1,2 mole)
 Carbonate de potassium : 4 g

Le carbonate ajouté, on maintient la température aux environs de 70° durant 2 heures et sous agitation. Après traitement, on recueille à la distillation : $Eb_2 = 105^\circ - 110^\circ$: 185 g ; Rdt = 83 %.

Liquide incolore, huileux, $Eb_{0,3} = 80^\circ$; $Eb_1 = 90^\circ$; $Eb_2 = 100^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,5005$; $d_4^{25} = 1,5488$; R.M. Calc. 42,53 ; Tr. 42,30 ; constantes en accord avec la littérature (4, 6, 7, 8a).

II - ACETYLATION DES NITRO-ALCOOLS ET PASSAGE AUX NITRO-ALCENES.



(R = H, CH_3)

Mode opératoire général -

Nous avons opéré selon la technique de BROWER et BURKETT (17). Dans un ballon, on place 1 mole de nitro-alcool et 2 moles de chlorure d'acétyle (excès de 100 % par rapport au nitro-alcool) . La réaction démarre de suite sous l'influence d'un léger chauffage ; l'acide chlorhydrique qui se dégage est absorbé par une solution de soude. On laisse la réaction se poursuivre durant 12 heures , puis on distille l'excès de chlorure d'acétyle.

Le résidu est alors traité par 0,875 mole de carbonate de sodium (excès de 75 % par rapport au nitro-alcool) dans 1750 ml de benzène à

ébullition vigoureuse. On filtre la solution benzénique, on dissout l'acétate de sodium formé dans l'eau et on extrait par du benzène. On chasse le solvant et on distille sous pression réduite.

Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 $C_3H_2Cl_3NO_2$ (R = H).

<u>Réactifs</u> - Nitroalcool	:	100 g (0,479 mole)
Chlorure d'acétyl	:	70 ml (0,958 mole)
Carbonate de sodium	:	44 g (0,418 mole)
Benzène	:	840 ml

Après une ébullition de 30 mn à 1 heure, en présence de carbonate de sodium et les traitements décrits, nous recueillons à la distillation :
 $Eb_{14} = 83^\circ - 84^\circ$; 82 g ; Rdt = 90 %.

Liquide jaune, lacrymogène ; $n_D^{25} = 1,5140$. En accord avec la littérature (8 a, 17).

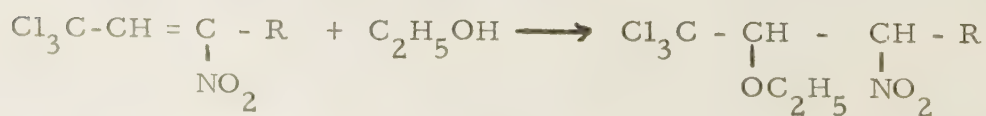
Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2 $C_4H_4Cl_3NO_2$ (R = CH_3).

<u>Réactifs</u> - Nitro-alcool	:	106,5 g (0,479 mole)
Chlorure d'acétyl	:	70 ml (0,958 mole)
Carbonate de sodium	:	44 g (0,418 mole)
Benzène	:	840 ml

La réaction demande 7 heures environ de chauffage en présence de carbonate de sodium. Après traitements, on recueille à la distillation :
 $Eb_{20} = 99 - 100^\circ$; 86 g ; Rdt = 88 %.

Liquide jaune, lacrymogène, $Eb_{16} = 94^\circ - 95^\circ$; $Eb_{20} = 99^\circ - 100^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,5132$; $d_4^{25} = 1,4908$; R.M. Calc. 40,54 ; Tr. 41,26 . Constantes en accord avec la littérature (8 a).

III - CONDENSATION DE L'ALCOOL ETHYLIQUE SUR LES NITRO-ALCENES.



Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 propane $C_5H_8Cl_3NO_3$ (R = H).

Selon la méthode de THOMPSON et coll. (31), nous chauffons à reflux, pendant 20 heures environ, un mélange de 1 mole de trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 et 3 moles d'alcool absolu ; on distille ensuite sous pression réduite.

Liquide incolore, huileux, $Eb_{14} = 109-110^\circ$; $n_D^{25} = 1,4735$; constantes en accord avec la littérature (31) ; Rdt = 95 %.

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butane $C_6H_{10}Cl_3NO_3$, P.M = 250,51

Réactifs - Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2 : 41 g (0,2 mole)
Sodium : 4,6 g (0,2 at. g.)
Alcool éthylique absolu : 150 ml (2,5 moles)

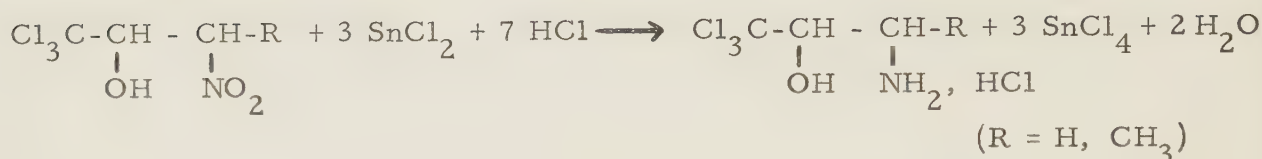
Dans un ballon de 500 ml à quatre cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une gaine thermométrique, d'une boule à brome et d'une agitation centrale, on prépare l'éthylate de sodium en ajoutant par petites quantités le sodium, fraîchement décapé, dans l'alcool absolu. On refroidit le ballon extérieurement par une circulation d'eau froide et on coule le nitroalcène goutte à goutte de façon à maintenir la température du milieu réactionnel vers les 20° . L'addition terminée (environ 30 mn), on agite pendant 6 heures à température ambiante. Puis on neutralise par 30 ml d'acide acétique à 50 % et on maintient l'agitation durant 2 heures. L'alcool est ensuite chassé sous vide réduit, le résidu est repris par 300 ml d'eau. On décante la couche organique, on extrait la phase aqueuse par 2 fois 80 ml d'éther, on la relargue par du chlorure de sodium et on l'extrait à nouveau. La solution étherée est lavée par une saumure, séchée sur sulfate de sodium anhydre ; on chasse l'éther et distille.

Liquide incolore, huileux (jaunit et se trouble rapidement) ;
 $Eb_{12} = 110^\circ$; $Eb_{16} = 117^\circ$; $n_D^{25} = 1,4734$; $d_4^{25} = 1,355$; R.M. Calc. 51,98 ; Tr. 51,88 ; Rdt = 84 %.

Analyse $C_6H_{10}Cl_3NO_3$	: Calc. %	: C	28,76	H	4,02
	Tr.	:	29,22		4,08.

IV - REDUCTION DES COMPOSES NITRES PAR LE CHLORURE STANNEUX ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

a) Réduction des nitro-alcools.



Mode opératoire général.

Nous avons utilisé la méthode de COMPTON et coll. (5). Dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une agitation centrale, nous plaçons le chlorure stanneux, l'acide chlorhydrique et nous ajoutons en une seule fois le nitro-alcool (0,4 mole) sous bonne agitation. La température s'élève spontanément. On chauffe à reflux environ 10 mn, on laisse refroidir lentement puis on abandonne le produit de la réaction pendant plusieurs heures au réfrigérateur. On filtre sur buchner, on essore correctement et on dissout le solide dans 800 ml d'eau. On traite cette solution par un courant gazeux d'hydrogène sulfuré : les sulfures d'étain précipitent alors que le chlorhydrate de l'amine reste en solution. Il faut en général deux traitements à l'hydrogène sulfuré pour éliminer tous les sels d'étain. Puis on filtre sur buchner et on évapore à sec le filtrat. Le solide ainsi obtenu est solubilisé dans la quantité minimale d'eau (environ 80 ml) et l'on ajoute environ 120 ml d'ammoniaque commerciale pour déplacer totalement l'amine de son chlorhydrate : il se produit une précipitation blanche abondante. On refroidit dans la glace et on filtre sur buchner.

Trichloro-1,1,1 amino-3 propanol-2 C₃H₆Cl₃NO (R = H).

<u>Réactifs</u> - Nitro-alcool	:	83,5 g (0,4 mole)
Chlorure stanneux SnCl ₂ , 2 H ₂ O	:	588 g (2,6 moles, théorie : 1,2)
Acide chlorhydrique commercial	:	404 ml

Après avoir filtré et séché le produit sous vide sulfurique, il reste : 50 g ; Rdt = 69 %.

Solide blanc, F = 118° (bain de mercure); en accord avec la littérature (5).

Trichloro-1, 1, 1 amino-3 butanol-2 $C_4H_8Cl_3NO$; P.M.= 192, 48.

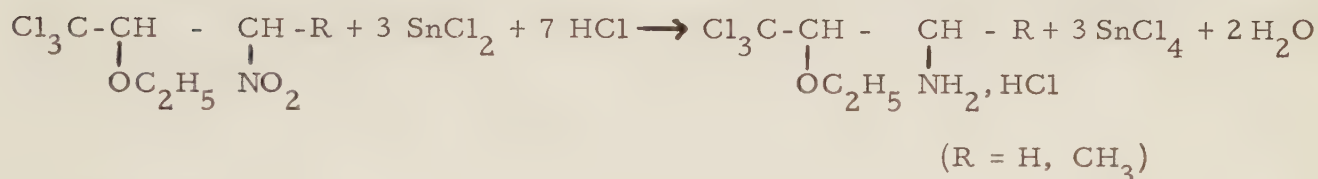
Réactifs - Nitro-alcool : 89 g (0, 4 mole)
 Chlorure stanneux $SnCl_2, 2 H_2O$: 588 g (2, 6 moles; théorie 1, 2)
 Acide chlorhydrique commercial : 404 ml

Le produit est séché sous vide sulfurique : 28 g ; Rdt = 36, 5 %.

Paillettes blanches, F = 108° (éther de pétrole 60°-70° 9/10 - alcool éthylique absolu 1/10 ; bain de mercure).

Analyse $C_4H_8Cl_3NO$: Calc. % : C 24, 95 H 4, 18
 Tr. : 25, 04 4, 23.

b) Réduction des trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 propane et butane.



Mode opératoire général -

Nous avons suivi les données de THOMPSON et coll. (31). Dans un ballon d'un litre à 3 cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une agitation centrale, on chauffe à reflux le composé nitré (0, 2 mole), dissous dans 250 ml d'alcool éthylique 95° G.L. On ajoute alors rapidement (environ 5 mn) et sous bonne agitation, une solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique commercial. Après un reflux d'environ 10 heures, on ajoute 120 ml d'acide chlorhydrique et l'on refroidit énergiquement le mélange pour provoquer la précipitation. Le solide, filtré sur buchner et correctement essoré, est mis en solution dans 400 ml d'éther. On traite alors par environ 550 ml de solution à 10 % de soude pour extraire les sels d'étain sous forme d'hydroxydes solubles et déplacer l'amine de son chlorhydrate. La couche aqueuse est extraite deux fois par 80 ml d'éther, les phases éthérées sont rassemblées et traitées par un excès d'acide chlorhydrique commercial jusqu'à pH franchement acide (entre 15 et 20 ml). On chasse ensuite l'éther, on filtre et on recueille le chlorhydrate de l'amine. Le produit brut est séché sous vide sulfurique ; on peut le recristalliser dans le mélange alcool éthylique - acide chlorhydrique.

Chlorhydrate du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 amino-3 propane $C_5H_{11}Cl_4NO$
(R = H).

Réactifs - Composé nitré : 48 g (0,2 mole)
Alcool éthylique 95° G.L. : 250 ml
Chlorure stanneux $SnCl_2$, 2 H_2O : 294 g (1,3 mole ; théorie 0,6)
Acide chlorhydrique commercial : 205 ml + 120 ml.

Nous recueillons un solide blanc, 25 g ; Rdt = 51 % ; F = 210°
(bloc Maquenne) ; en accord avec les auteurs (31).

Chlorhydrate du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 amino-3 butane $C_6H_{13}Cl_4NO$,
P.M. = 256,99

Réactifs - Composé nitré : 50 g (0,2 mole)
Alcool éthylique 95° G.L. : 250 ml
Chlorure stanneux $SnCl_2$, 2 H_2O : 294 g (1,3 mole ; théorie 0,6)
Acide chlorhydrique commercial : 205 ml + 120 ml

Après réaction et addition des 120 ml d'acide chlorhydrique, la cristallisation est très lente et difficile. Le produit final se présente le plus souvent sous l'aspect d'une huile qui cristallise très difficilement. Nous recueillons : 20 g ; Rdt = 39 %.

Solide blanc, F = 146° (alcool éthylique - acide chlorhydrique ; bain de mercure).

Analyse $C_6H_{13}Cl_4NO$: Calc. % : C 28,03 H 5,09
Tr. : 27,94 5,19

CHAPITRE II

DESAMINATION NITREUSE DES AMINES PRIMAIRES TRICHLOROMETHYLEES A FONCTIONS COMPLEXES .

A - PARTIE THEORIQUE.

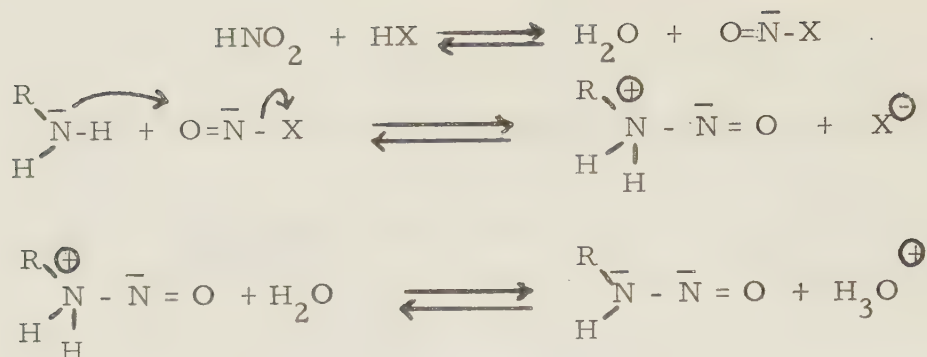
Découverte depuis plus d'un siècle par PIRIA (37), la réaction de désamination nitreuse des composés aminés aliphatiques a été l'objet de nombreux travaux qui ont surtout montré la généralité de cette réaction. Nous allons seulement en rappeler assez brièvement le mécanisme. FELKIN, dans une récente publication (38), discute les mécanismes actuellement admis en précisant surtout la nature des produits obtenus selon le milieu réactionnel, et donne une bibliographie détaillée.

MECANISME DE LA DESAMINATION NITREUSE EN MILIEU AQUEUX.

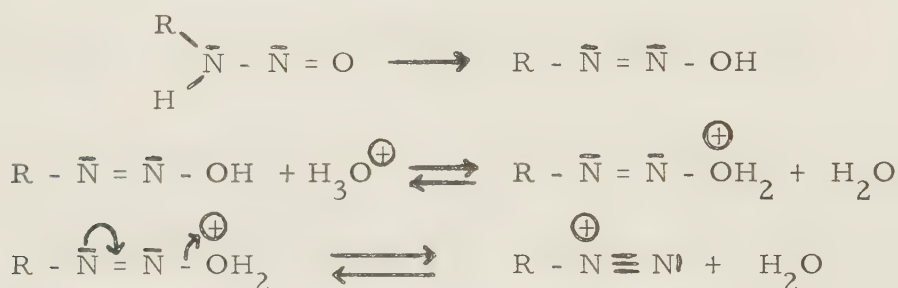
On admet généralement que la désamination nitreuse comporte plusieurs stades successifs (39, 40 a, 41). Les données que nous possédons sur la nature et le mécanisme de ces différents stades proviennent de l'étude :

- a) de la cinétique de la réaction,
- b) de l'influence qu'exerce la structure du composé aminé sur la nature des produits de la réaction,
- c) des conséquences stériques,
- d) de l'influence qu'exerce le milieu réactionnel sur la nature des produits de la réaction.

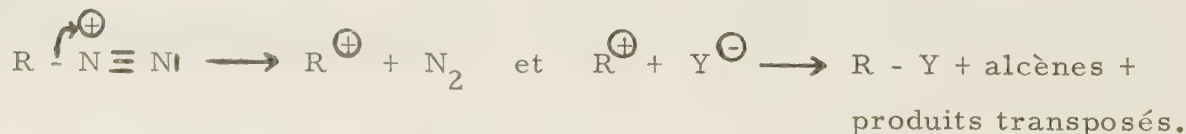
Les nombreux travaux de cinétique (41, 42) ont établi que le premier stade, le plus lent, est la nitrosation de l'amine libre au moyen d'un dérivé électrophile du type NO-X ($\text{X} = \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{OR}, \text{Cl}, \text{Br}, \dots$)



La nitrosamine formée est instable et se transforme rapidement en hydroxyde de diazonium qui se trouve en équilibre avec l'ion diazonium correspondant :

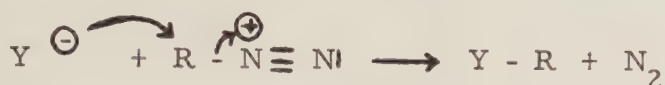


1) La désamination nitreuse s'accompagnant très souvent de transpositions, il est admis que la décomposition de l'ion diazonium se fait généralement par un mécanisme unimoléculaire ; il y a rupture hétérolytique de la liaison C-N avec formation d'un carbocation. Les transformations de ce carbocation et sa combinaison avec les différents constituants du milieu réactionnel conduisent aux produits de la réaction (Mécanisme SN_1) :



L'influence du milieu réactionnel sur la nature des produits de la réaction est également compatible avec ce mécanisme. Le carbocation formé intermédiairement peut réagir avec de nombreux constituants du milieu réactionnel et donner naissance à une multiplicité de produits (40 b). Ainsi, la présence de concentrations croissantes d'ions chlorure dans le milieu entraîne l'apparition de quantités croissantes de chlorures aux dépens des composés hydroxylés ou éthyléniques normalement attendus ; en présence d'acide acétique, il se forme des acétates, et en présence d'acide formique, des formiates ; la désamination en milieu alcoolique conduit à des éthers

2) Différents auteurs (43) ont cependant admis l'existence, dans certains cas, à côté de ce mécanisme, d'un mécanisme bimoléculaire de désamination (SN_2) :



Mais ce processus dans un solvant ionisant, tel que l'eau, paraît fort improbable ; en effet la rupture de la liaison $C-N \equiv N^+$ est

extrêmement facile du fait même de la très grande stabilité de la molécule d'azote formée. Même les ions diazonium aromatiques se décomposent, en milieu aqueux, par le mécanisme unimoléculaire, avec formation intermédiaire d'ions carbonium aromatiques beaucoup moins stables encore que les aliphatiques :

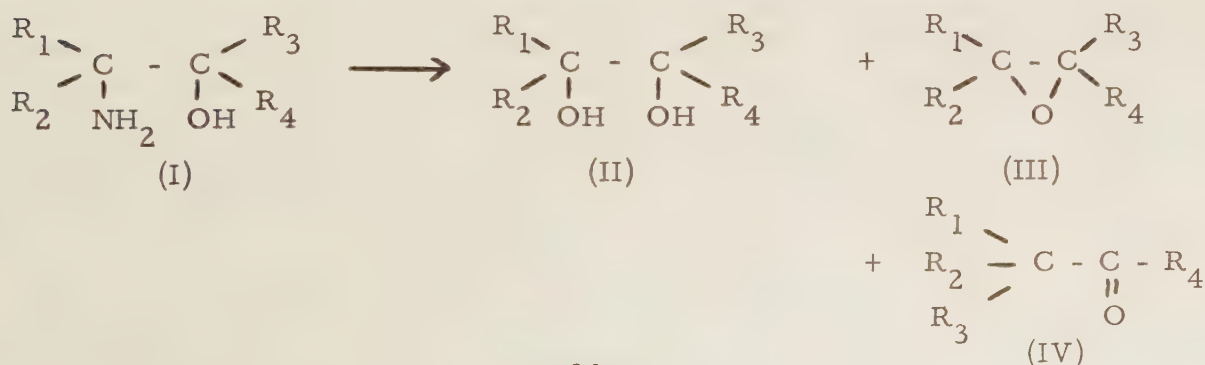


En conséquence, les derniers stades de la désamination nitréuse, en milieu aqueux et à température ordinaire, constituent une réaction unimoléculaire.

I - DESAMINATION DES α -AMINO-ALCOOLS.

De tous les composés aminés, les α -amino-alcools ont été les plus étudiés du point de vue de leur désamination. Comme l'ont montré les nombreux travaux de BETTZIECHE, de Mc KENZIE, de TIFFENEAU et de leurs coll. (44), les transpositions lors de la désamination des α -amino-alcools sont encore beaucoup plus fréquentes et plus complètes que lors de la désamination des amines simples.

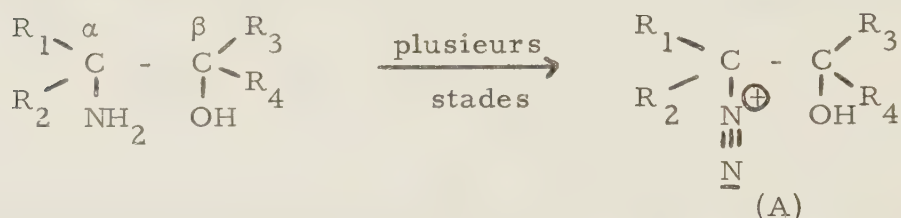
Le produit principal, et souvent exclusif, est généralement le composé carbonylé (IV) et non le glycol (II) ou l'époxyde (III) :



L'étude de cette désamination a permis de comparer les produits de cette réaction avec ceux de la déshydratation des α -glycols (II), de comparer également les aptitudes migratrices de différents radicaux, enfin de préparer certaines cétones, notamment des cétones cyclaniques par extension de cycle. La nature des produits de la réaction semblait donc entièrement prédéterminée par la seule structure de l'amino-alcool initial. Cependant, le caractère unimoléculaire, généralement admis, des derniers stades de la désamination nitreuse, laissait prévoir l'influence du milieu réactionnel (38, 45, 46).

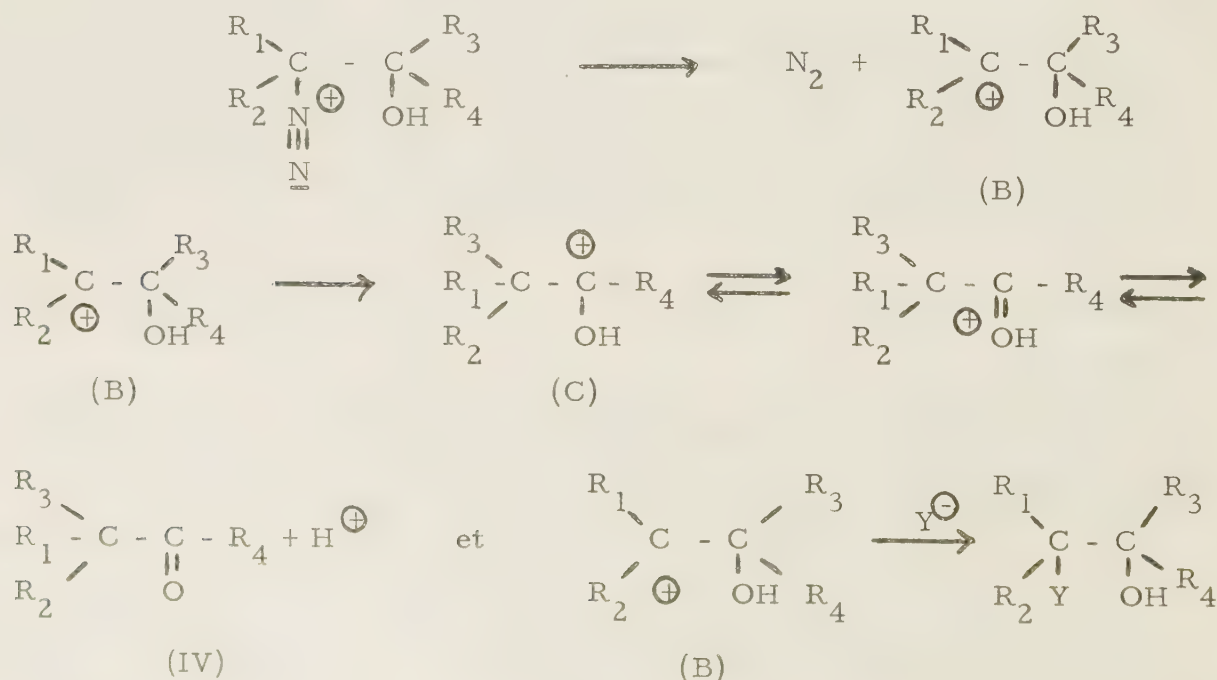
Mécanisme de la réaction.

En milieu aqueux, FELKIN (38) propose le mécanisme suivant:

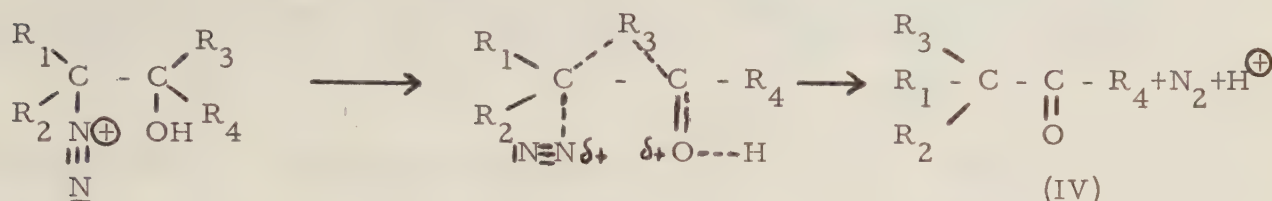


Puis l'ion diazonium (A) peut évoluer selon deux variantes :

a) un mécanisme non-concerté, dans lequel le départ de l'azote précède la migration du radical R_3 et dans lequel il se forme intermédiairement un ion carbonium (B) :



b) Un mécanisme concerté dans lequel la migration de R_3 accompagne le départ de l'azote :



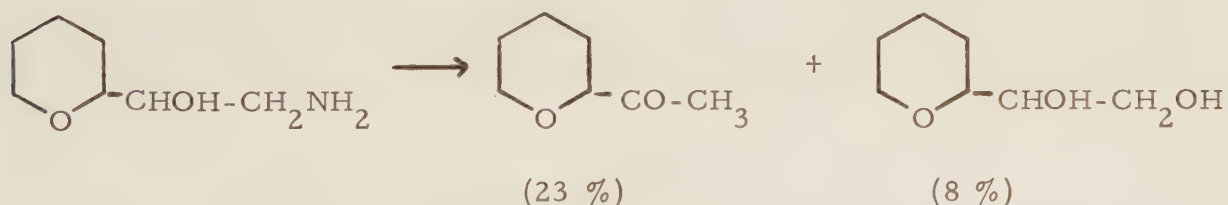
Toujours d'après FELKIN, la formation de cétone (IV) a lieu principalement par le mécanisme non-concerté, avec formation intermédiaire d'un ion carbonium (B). Toutefois, les imprécisions et les approximations de cette étude laissent subsister la possibilité qu'une certaine proportion des cétones se forme par le mécanisme concerté.

Résultats.

Nous avons soumis les trichloro-1, 1, 1 amino-3 propanol-2 et butanol-2 à la désamination nitreuse en phase aqueuse :

1) Pour le premier, nous n'avons obtenu que le glycol (Tableau I). Pourtant, selon FELKIN (38), quand l'atome de carbone α qui porte la fonction amine est primaire, la désamination devrait conduire presque exclusivement à la formation d'un composé carbonylé. En effet, l'ion carbonium (B) n'est plus stabilisé par la présence d'un radical sur le carbone α et il pourra évoluer vers la formation de l'ion transposé (C) plus stable (47).

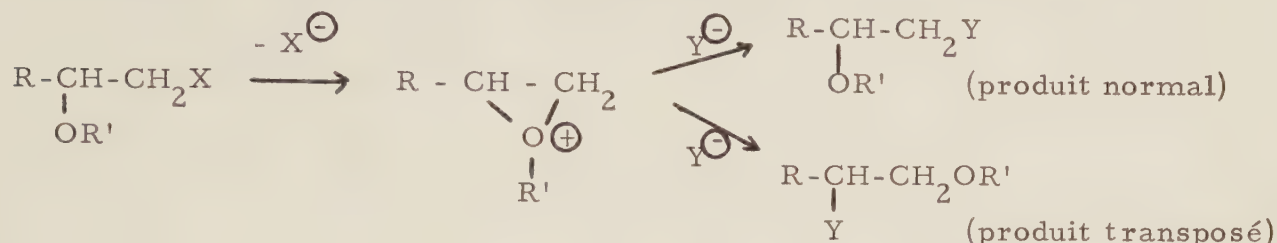
Ainsi COLONGE et JELTSCH (48), effectuant la désamination nitreuse de l'amino-1 époxy-3, 7 heptanol-2 obtinrent surtout la cétone :



Si nous considérons l'amino-alcool trichlorométhylé et les trois ions carbonium susceptibles de se former, le carbocation (D) serait beaucoup plus stable que l'ion transposé (E) dont l'instabilité est due à l'important effet inducteur - I des 3 atomes de chlore ; quant au carbocation obtenu par migration du groupement trichlorométhyle, nous n'avons jamais isolé de produit correspondant :

II - DESAMINATION DES AMINES α -ALCOXYLEES.

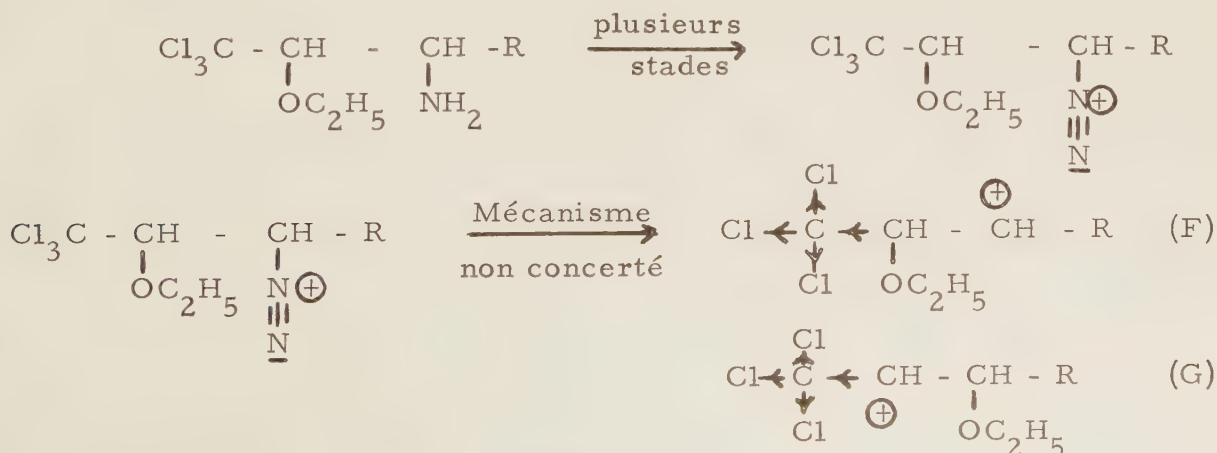
GAGNAIRE (49) a étudié la migration de groupes alcoxyles (méthoxy, éthoxy, isobutoxy) dans des réactions de solvolysse de bromures, de tosylates et de benzène-sulfonates :



Il a ensuite étendu cette étude à la désamination nitreuse de l'amino-1 méthoxy-2 propane, réaction qui présente quelque analogie avec l'hydrolyse, puisque toutes deux présentent un ion carbonium intermédiaire. Cependant, ces carbocations diffèrent sensiblement l'un de l'autre. Cette différence provient de la facilité de départ d'azote de l'ion diazonium (réaction pouvant même être exothermique), comparée à la difficulté de séparation de $\text{X}^\ominus$ d'un halogénure (étape lente déterminant la vitesse de solvolysse). On peut donc dire que les réactions de désamination se rapprocheraient d'une réaction de solvolysse effectuée à très haute température. GAGNAIRE a étudié la désamination dans l'eau et en présence de trois acides : acide perchlorique, chlorhydrique, acétique ; d'après ses résultats, la transposition est beaucoup plus importante dans le cas de l'utilisation d'acide perchlorique.

Résultats

Comme le montre le Tableau I, nous n'avons jamais pu mettre en évidence la transposition du groupement éthoxy. Là encore, nous pouvons expliquer ces résultats comme nous l'avons fait précédemment : le carbocation non transposé (F) serait beaucoup plus stable que l'ion transposé (G), rendu très instable par l'effet inducteur - I du groupement trichlorométhyle :



Le carbocation (F) n'évolue pas vers la formation de l'ion carbonium (G), qui est le moins stable, il réagit avec un ion du milieu réactionnel (Cl^- ou OH^-) ou bien se stabilise par perte d'un proton (pour $\text{R} = \text{CH}_3$)

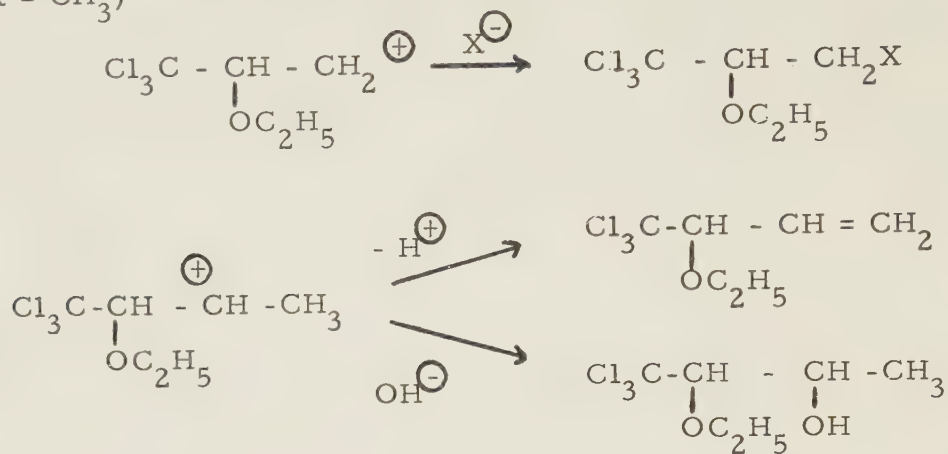
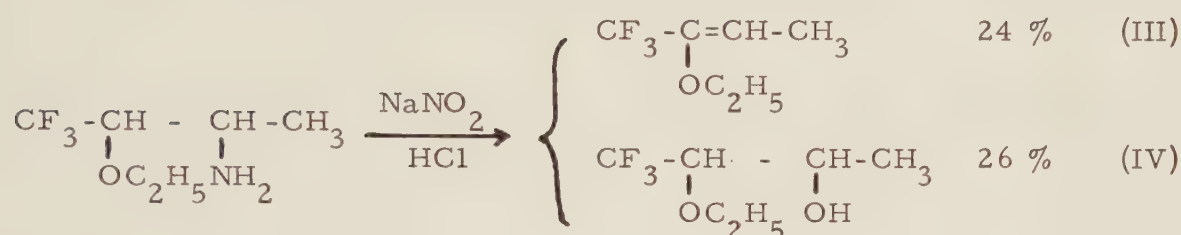
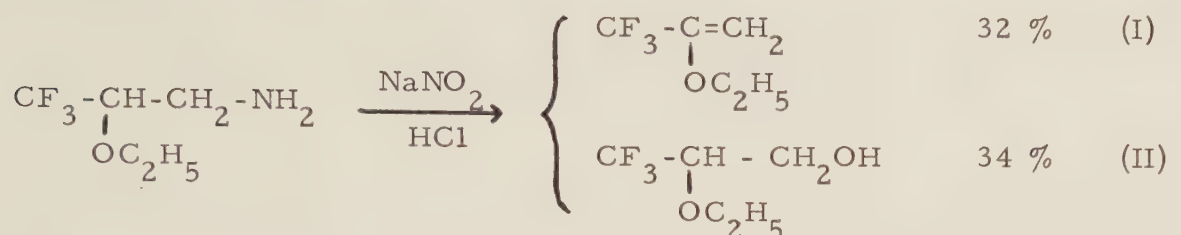


Tableau I.

Amines	Produits obtenus	Rdts %
$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$	33 %
$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	14 % 42,5 %
$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{X}$ X = OH, Cl	
$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{Cl}_3\text{C} - \underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	30 % 16 %

La désamination nitreuse des composés trifluorométhylés correspondants a été effectuée par Mc BEE, ROBERTS et HATHAWAY (28, 30). Il est intéressant de constater la divergence de ces résultats avec les nôtres :



D'abord la présence de l'alcène (I), alors que nous n'avons isolé que l'alcool ou le chlorure (quand on opère en présence d'acide chlorhydrique). Enfin, principalement, la différence entre la structure attribuée au composé (III) et le trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 butène-3 que nous avons obtenu ; pour ce dernier, nous avons démontré la nature vinylique de la double liaison par ozonolyse et spectrographie infra-rouge. Pour l'alcène (III), les auteurs n'ont fourni aucune preuve structurale.

Conclusion.

De cette étude, il ressort que les transpositions, normalement attendues au cours des désaminations nitreuses d'amines du type :



ne se produisent pas ou bien sont très fortement diminuées ; le groupement trichlorométhyle, situé en α de la fonction amine primaire, en est très certainement la cause.

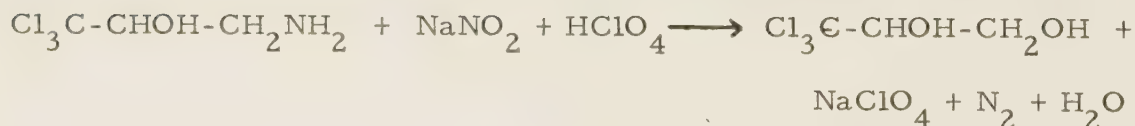
B - PARTIE EXPERIMENTALE.

I - DESAMINATION NITREUSE DES α -AMINO-ALCOOLS.

Mode opératoire général - Dans un ballon à 4 cols, muni d'une gaine thermométrique, d'une boule à brome et d'une agitation centrale, on place 0,1 mole d'amino-alcool, 100 ml d'eau et 11 ml d'acide perchlorique à 54° Bé. Le mélange sous agitation devient homogène. On refroidit par un bain glace-sel et on ajoute, goutte à goutte, 0,11 mole de nitrite de sodium dissous dans 50 ml d'eau, la température du milieu réactionnel étant maintenue entre 0° et - 5°. L'addition terminée, on agite encore pendant 1 h à 0°, on laisse le mélange au repos pendant 24 heures dans un réfrigérateur, puis on complète la réaction par un chauffage de 1 à 2 heures au bain-marie bouillant.

Les produits de la réaction sont, soit extraits directement à l'éther, ou bien, hydrodistillés puis extraits après relargage de la couche aqueuse par le chlorure de sodium. On sèche les couches étherées sur sulfate de sodium anhydre, on chasse le solvant et on distille le résidu.

a) Désamination du trichloro-1,1,1 amino-3 propanol-2.



Réactifs - Amino-alcool : 18 g (0,1 mole)
Nitrite de sodium : 7,6 g (0,11 mole)
Acide perchlorique 54° Bé : 11 ml (0,11 mole)

Le produit, extrait directement à l'éther du milieu réactionnel, peut être soit distillé, soit cristallisé en ajoutant un peu d'éther de pétrole et en le laissant plusieurs jours au réfrigérateur . 6 g ; Rdt = 33 %.

Trichloro-1, 1, 1 propanediol-2, 3 $C_3H_5Cl_3O_2$, P.M. = 179,44.

Solide blanc, $Eb_{15} = 124^\circ - 126^\circ$; $F = 84^\circ - 85^\circ$ (chloroforme, bain de mercure).

Analyse $C_3H_5Cl_3O_2$: Calc. % : C 20,07 H 2,80
Tr. : 20,23 2,89.

Nota - Ce glycol n'est pas hydrodistillable. La désamination, effectuée en présence de phosphate monopotassique, donne le même rendement. Nous avons essayé de déshydrater ce glycol, par distillation sur acide oxalique, par l'acide sulfurique, l'acide polyphosphorique, mais ces essais se soldèrent par des échecs.

Ester bis-dinitro-3, 5 benzoïque $C_{17}H_9Cl_3N_4O_{12}$, P.M. = 567, 64.

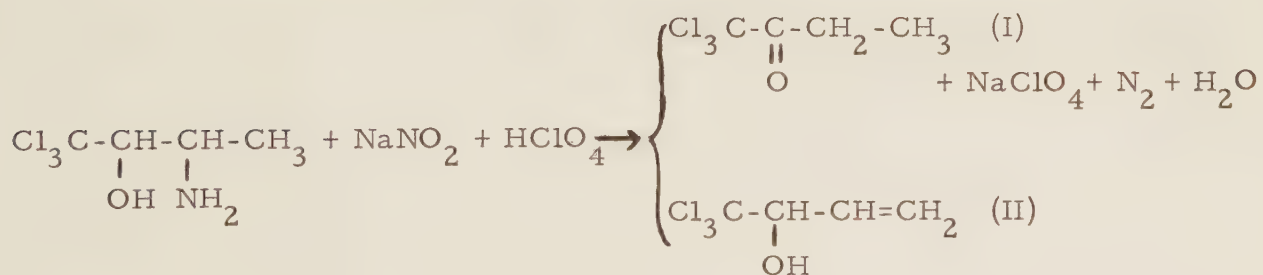
0,005 mole de glycol et 0,011 mole de chlorure de dinitro-3, 5 benzoyle sont chauffés durant 5 minutes ; il se produit un dégagement d'acide chlorhydrique. On laisse reposer pendant quelques heures au réfrigérateur. On lave ensuite par 10 ml d'eau, par une solution de carbonate de sodium à 5 % jusqu'à pH alcalin, puis à nouveau à l'eau. On recristallise dans l'alcool éthylique $95^\circ GL$.

Solide blanc, $F = 156^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{17}H_9Cl_3N_4O_{12}$: Calc. % : N 9,87 ; Tr. % : 9,85.

Nota - Nous opérons ici en l'absence de pyridine car nous avons affaire à un alcool α -trichloré instable en milieu alcalin (36).

b) Désamination du trichloro-1, 1, 1 amino-3 butanol-2.



Réactifs - Amino-alcool : 77 g (0,4 mole)
Nitrite de sodium : 30,5 g (0,44 mole)
Acide perchlorique $54^\circ Be$: 44 ml (0,44 mole)

On hydrodistille les produits de la réaction. Après extraction, nous distillons avec une colonne à bande tournante :

28 mm/Hg 1) 62-69° : 10 g ; (I) ; Rdt = 14 %

2) 69°-83° : 4 g ; fraction intermédiaire

3) 83°-84°5 : 30 g ; (II) ; Rdt = 42,5 %

Trichloro-1,1,1 butanone-2 $C_4H_5Cl_3O$, P.M. = 175,45.

Liquide incolore, mobile, odeur agréable, $Eb_{14} = 49^\circ-54^\circ$;
 $Eb_{28} = 62^\circ-69^\circ$; $n_D^{25} = 1,4620$; $d_4^{25} = 1,366$; R.M. Calc. 35,37 ; Tr. 35,30.

Analyse $C_4H_5Cl_3O$: Calc. % : C 27,38 H 2,87
Tr. : 27,52 2,87.

Etude de la structure -

D'après le mécanisme de la réaction de désamination, nous pouvions hésiter entre deux formules : 1 - migration de l'hydrogène porté par l'atome de carbone possédant la fonction alcool pour donner : $Cl_3C-C(=O)-CH_2-CH_3$

2 - migration du groupement trichlorométhyle pour aboutir à l'aldéhyde : $Cl_3C-CH(CHO)-CH_3$

Or, comme nous le verrons par la suite dans le Chapitre II de la troisième partie (p. 77), ces aldéhydes β -trichlorés se déchlorhydratent immédiatement pour donner des dichloro-3,3 acroléines.

Par conséquent, nous sommes bien en présence de la cétone α -trichlorée. Le spectre I.R. confirme ce choix.

Analyse spectrale Infra-rouge (n° 1, p. 134).

Produit en solution dans CS_2 .

1760 cm^{-1} bande très forte : vibration de $C=O$. Ce déplacement vers les grandes fréquences (1760 au lieu de $1725 - 1705\text{ cm}^{-1}$) est dû aux atomes de chlore en α du groupement carbonyle. Ainsi, pour le chloral, d'après BELLAMY (50), la bande se situe à 1762 cm^{-1} .
 $875 - 675\text{ cm}^{-1}$: domaine d'absorption des atomes de chlore.

Nota - Nous n'avons pas obtenu de dérivé cristallisé avec le chlorhydrate de semicarbazide ni avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine.

Trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2 $C_4H_5Cl_3O$, P.M. = 175,45.

Liquide incolore, huileux, $Eb_{14} = 70^\circ$; $Eb_{28} = 83^\circ - 84^\circ 5$;
 $n_D^{25} = 1,4965$; $d_4^{25} = 1,417$; R.M. Calc. 36,42 ; Tr. 36,23.

Analyse $C_4H_5Cl_3O$: Calc. % : C 27,38 H 2,87
Tr. : 27,15 2,95.

NORMANT et FICINI (51), qui ont obtenu cet alcool en condensant le bromure de vinylmagnésium sur le chloral, donnent : $Eb_{17} = 75^\circ$;
 $n_D^{22} = 1,4998$; $d_4^{22} = 1,4185$.

Ce produit décolore rapidement l'eau de brome.

Ozonolyse -

Nous avons opéré suivant la méthode de DOEUVRE améliorée par NAVES (52). On pèse 10^{-4} mole de produit que l'on dilue dans 10 ml de solvant (3 volumes d'acétate d'éthyle + 2 volumes d'acide acétique). On prélève 2 ml de cette solution, on la refroidit aux environs de -12° en y faisant barboter un courant d'oxygène contenant 6 à 7 % d'ozone. Le barbotage dure de 15 à 20 mn. On prélève ensuite 1 ml de la solution ainsi traitée que l'on verse dans un ballon jaugé contenant 5 ml de réactif de Gross-Bohle, 17,5 ml d'acide chlorhydrique ($d = 1,12$) et 22,5 ml d'eau distillée. On agite et complète à 50 ml. Il apparaît une coloration violette au bout d'une heure et demie, dans le cas présent, ce qui prouve bien la nature vinylique de la double liaison.

Analyse spectrale infra-rouge (n° 2 A , p. 134)

Produit en solution dans CS_2 .

3550 et 3420 cm^{-1} : doublet dû à la valence OH

1242 forte ; 1070 bande forte et large : absorption de la valence C-O et de la déformation de OH pour un alcool secondaire α -éthylénique (déplacement vers les basses fréquences).

Bandes caractéristiques de la double liaison vinylique - $CH=CH_2$:

3050 cm^{-1} très faible : vibrations de la valence C - H

1643 cm^{-1} très faible : vibrations de la valence C = C

1410 cm^{-1} faible : déformation plane de CH_2

1287 cm^{-1} moyenne (avec épaulement à 1300) : déformation plane de CH.

985 cm^{-1} forte ; déformation dans l'espace de CH

938 très forte ; déformation dans l'espace de CH_2 (déplacement vers

les grandes fréquences dû à la fonction alcool et au groupement trichloro-méthyle).

1870 cm^{-1} faible ; harmonique possible de la précédente.

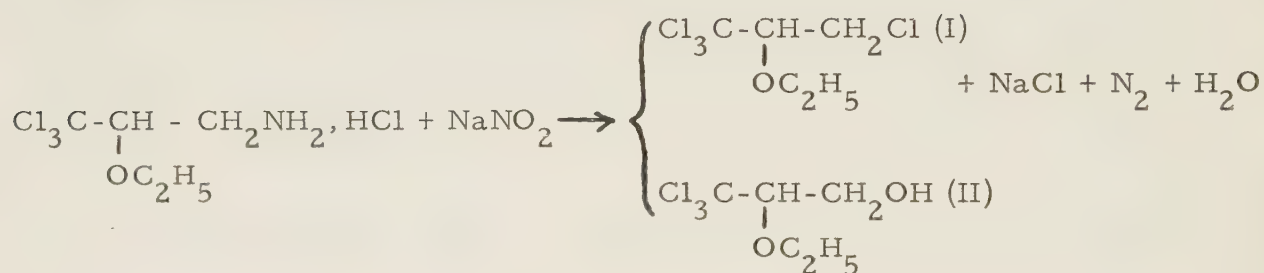
830 - 790 cm^{-1} très forte et très large ; 685 cm^{-1} forte : absorption des atomes de chlore (la bande moyenne à 905 cm^{-1} est peut être due à cette absorption ?).

Nota - Nous n'avons pas obtenu de dérivé cristallisé avec le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle ni avec l'isocyanate de phényle.

II - DESAMINATION NITREUSE DES TRICHLORO-1, 1, 1 ETHOXY-2 AMINO-3 PROPANE ET BUTANE.

a) Désamination du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 amino-3 propane.

1 - En présence d'acide chlorhydrique



Réactifs - Chlorhydrate du trichloro-1, 1, 1

éthoxy-2 amino-3 propane	: 18 g (0,074 mole)
Nitrite de sodium	: 5,6 g (0,081 mole)
Acide chlorhydrique commercial	: 1 ml

On suit le même mode opératoire que pour la désamination des α -amino-alcools. Les produits de la réaction sont hydrodistillés (environ 250 ml). Après décantation et relargage par le chlorure de sodium, on extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est chassé et le résidu distillé :

13 mm /Hg	1 - < 76° ; 0,9 g
	2 - 76°-86° ; 3,2 g ; (I) ; Rdt = 19 %
	3 - 95°-105° ; 7,3 g ; (II) ; Rdt = 47,5 %.

Tétrachloro-1, 1, 1, 3 éthoxy-2 propane $C_5H_8Cl_4O$, P.M. = 225,94

Liquide incolore, mobile, odeur camphrée, $Eb_{13} = 78-79^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4730$; $d_4^{25} = 1,3619$; R.M. Calc. 46,58 ; Tr. 46,51.

Analyse $C_5H_8Cl_4O$: Calc. % : C 26,57 H 3,56
Tr. : 26,93 3,53.

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 propanol-3 $C_5H_9Cl_3O_2$, P.M. = 207,49.

Liquide incolore, huileux, $Eb_{13} = 102^\circ$; $n_D^{25} = 1,4770$;
 $d_4^{25} = 1,364$; R.M. Calc. 43,15 ; Tr. 43,00.

Analyse $C_5H_9Cl_3O_2$: Calc. % : C 28,94 H 4,37
Tr. : 28,99 4,37.

Phényluréthane $C_{12}H_{14}Cl_3NO_3$, P.M. = 326,60.

On mélange environ 1 g d'alcool avec 0,5 ml d'isocyanate de phényle. A froid, il ne se passe rien ; on chauffe pendant 5 minutes au bain-marie. On laisse reposer le mélange au réfrigérateur et on amorce la cristallisation en frottant les parois avec une baguette de verre. Les cristaux sont filtrés, lavés par l'éther de pétrole $60^\circ-70^\circ$ et recristallisés dans le mélange chloroforme (1/4).- éther de pétrole $60^\circ-70^\circ$ (3/4).

Cristaux blancs, $F = 96^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{12}H_{14}Cl_3NO_3$: Calc. % : C 44,12 H 4,32 N 4,28
Tr. : 44,24 4,29 4,48.

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 triphénylméthoxy-3 propane $C_{24}H_{23}Cl_3O_2$,

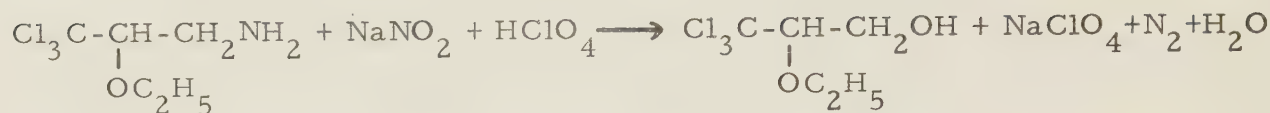
P.M. = 449,79.

On mélange 0,0024 mole d'alcool (0,5 g) avec 0,0024 mole de pyridine (0,2 g), puis on ajoute 0,0026 mole de chlorotriphénylméthane (chlorure de trityle, servant à caractériser les fonctions alcool primaire). On chauffe légèrement et on laisse reposer au réfrigérateur. On lave par 10 ml d'eau, par 5 ml d'eau à 5 % de carbonate de sodium, puis à nouveau à l'eau. On recristallise dans l'alcool éthylique 95° G.L.

Cristaux blancs, $F = 109^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{24}H_{23}Cl_3O_2$: Calc. % : C 64,08 H 5,15
Tr. : 64,44 5,20.

2 - En présence d'acide perchlorique.

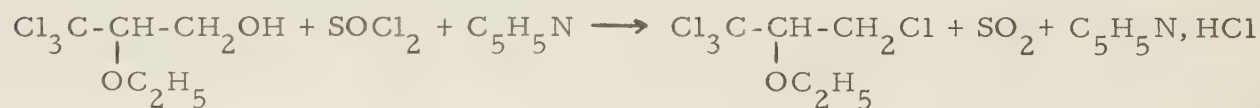


Réactifs - Chlorhydrate du trichloro-1, 1, 1

éthoxy-2 amino-3 propane	:	48 g (0,2 mole)
Nitrite de sodium	:	15,2 g (0,22 mole)
Acide perchlorique 54°Be	:	22 ml (0,22 mole)

Auparavant, on régénère l'amine en traitant son chlorhydrate par une solution aqueuse de soude environ normale que l'on extrait ensuite à l'éther. L'éther chassé, on procède à la désamination selon la méthode habituelle. Le produit de la réaction est hydrodistillé (environ 600 ml). Après traitement, on recueille à la distillation, le trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 propanol-3, $\text{Eb}_{15} = 103-104,5^\circ$; 31 g ; Rdt = 74,5 %.

Action du chlorure de thionyle sur le trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 propanol-3.



<u>Réactifs</u> - Alcool	:	10 g (0,05 mole)
Chlorure de thionyle	:	6,5 g (0,055 mole)
Pyridine	:	4,3 g (0,055 mole)

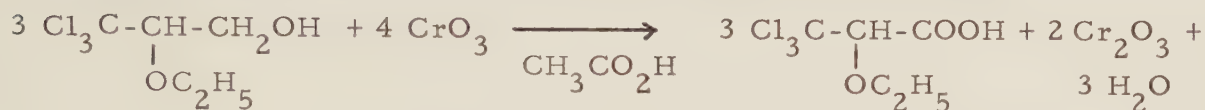
On place l'alcool et la pyridine dans un ballon de 250 ml à 3 cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule de coulée et d'une agitation centrale. On additionne, goutte à goutte, et sous bonne agitation, le chlorure de thionyle ; la réaction est très vive. Puis on chauffe pendant 2 heures au bain-marie bouillant. Le mélange réactionnel est ensuite extrait 4 fois par 50 ml d'éther, la solution étherée est lavée par du bicarbonate de sodium à 10 % jusqu'à neutralité puis par un peu d'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, chasse l'éther et distille :

- 18 mm/Hg
- 1 - $< 84^\circ$; quelques gouttes
 - 2 - $84^\circ-100^\circ$; 4 g
 - 3 - $100^\circ-108^\circ$; 3 g
 - 4 - résidu important.

On redistille la fraction 2 - constituée par le tétrachloro-1, 1, 1, 3 éthoxy-2 propane ; $Eb_{17} = 83,5^\circ - 89^\circ$; $n_D^{25} = 1,4725$; $d_4^{25} = 1,361$; Rdt = 35,5 %.

Les constantes physiques sont identiques à celles du produit (I) obtenu lors de la désamination nitreuse du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 amino-3 propane en milieu chlorhydrique.

Oxydation chromique du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 propanol-3.



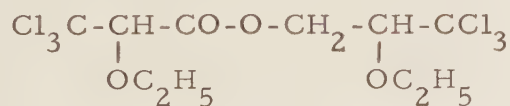
<u>Réactifs</u> - Alcool	: 31 g (0,15 mole)
Anhydride chromique	: 22,5 g (0,225 mole ; excès de 10 %)
Acide acétique	: 225 ml

L'alcool placé dans un ballon à 4 cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un agitateur central, est refroidi extérieurement par de l'eau froide. On verse l'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique par petites portions. La réaction est exothermique. L'addition terminée, on maintient la température vers 40° durant 3 h 1/2.

On ajoute alors 360 ml d'eau et on extrait 4 fois par 100 ml de benzène. On chasse le solvant et on distille :

- 1 - 18 mm/Hg 110 - 120° ; 5 g (?)
- 2 - 2 mm/Hg 114 - 122° ; 5 g ; Rdt = 16 %.
- 3 - 2 mm/Hg 153 - 158° ; 4 g ; Rdt = 6,5 %.

La fraction 2 - est l'acide attendu. Nous n'avons pas pu identifier les têtes, quant à la fraction 3 - l'analyse centésimale nous montre que nous sommes en présence d'un ester résultant de l'action du trichloro-3, 3, 3 éthoxy-2 propanoïque sur l'alcool de départ :



Trichloro-3, 3, 3 éthoxy-2 propanoïque $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$, P.M. = 221,47.

Liquide incolore, visqueux, $Eb_2 = 111-113^\circ$; $Eb_3 = 118 - 120^\circ$; $n_D^{25} = 1,4769$; $d_4^{25} = 1,439$; R.M. Calc. 43,16 ; Tr. 43,48.

Analyse $C_5H_7Cl_3O_3$: Calc. % : C 27,11 H 3,18
Tr. : 27,32 3,35.

Nota - Nous n'avons pas obtenu de dérivé cristallisé avec le chlorhydrate de S-benzylisothiuronium.

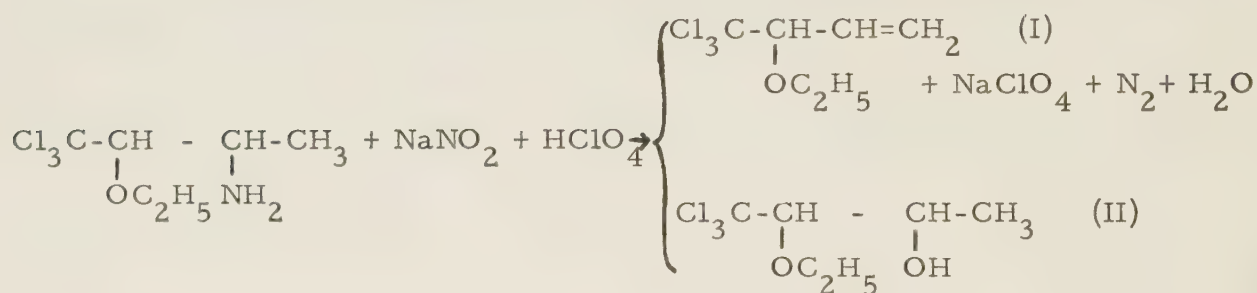
Trichloro-3,3,3 éthoxy-2 propanoate de trichloro-3,3,3 éthoxy-2 propyle

$C_{10}H_{14}Cl_6O_4$; P.M. = 410,95.

Liquide incolore, huileux, $Eb_2 = 148-152^\circ$; $n_D^{25} = 1,4866$;
 $d_4^{25} = 1,427$; R.M. Calc. 82,80 ; Tr. 82,87.

Analyse $C_{10}H_{14}Cl_6O_4$: Calc. % : C 29,22 H 3,43
Tr. : 29,49 3,62.

b) Désamination du trichloro-1,1,1 éthoxy-2 amino-3 butane.



Réactifs - Amine : 25 g (0,113 mole)
Nitrite de sodium : 8,6 g (0,124 mole)
Acide perchlorique 54°Be : 12,5 ml (0,125 mole)

L'opération est conduite de la même façon que pour la désamination du trichloro-1,1,1 éthoxy-2 amino-3 propane. On recueille à la distillation :

20 mm/Hg 1 - $< 74^\circ$; quelques gouttes
2 - $74^\circ-84^\circ$; 7 g (I) ; Rdt = 30 %.
3 - $84^\circ-110^\circ$; 3 g ; fraction intermédiaire
4 - $110^\circ-113^\circ$; 4 g (II) ; Rdt = 16 %.

Trichloro-1,1,1 éthoxy-2 butène-3 $C_6H_9Cl_3O$, P.M. = 203,50.

Liquide incolore, mobile, odeur camphrée, $Eb_{17} = 70-76^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4660$; $d_4^{25} = 1,231$; R.M. Calc. 45,87 ; Tr. 45,84.

Analyse $C_6H_9Cl_3O$: Calc. % : C 35,41 H 4,45
Tr. : 35,56 4,50.

Ce produit décolore rapidement l'eau de brome.

Ozonolyse - On opère selon la technique décrite p. 31. Il apparaît une coloration violette au bout d'une heure et demie, ce qui prouve bien la nature vinylique de la double liaison.

Analyse spectrale infra-rouge (n° 3, p. 136).

Produit en solution dans CS_2 .

1100 cm^{-1} bande très forte : C-O-C. Pas de bande d'absorption dans la région 1270 - 1230 cm^{-1} , ce qui confirme l'absence d'une fonction éther-oxyde vinylique C=C-O-.

Bandes caractéristiques de la double liaison vinylique -CH=CH₂ :

3050 très faible ; 1860 très faible ; 1640 très faible ; 1400 moyenne ; 1307 très faible ; 985 forte ; 935 forte (déplacement vers les grandes fréquences dû aux groupements éther-oxyde et trichlorométhyle) ; 800 - 790 cm^{-1} très forte et large ; 700 - 690 cm^{-1} forte et large : absorption des atomes de chlore (898 cm^{-1} moyenne ?).

Trichloro-1,1,1 éthoxy-2 butanol-3 $C_6H_{11}Cl_3O_2$, P.M. = 221,52.

Liquide incolore, Eb₁₈ = 108-109° ; n_D²⁵ = 1,4719 ; d₄²⁵ = 1,3168 ;

R.M. Calc. 47,76 ; Tr. 47,11.

Analyse $C_6H_{11}Cl_3O_2$: Calc. % : C 32,52 H 5,00
Tr. : 32,63 4,75.

Ester dinitro-3,5 benzoïque $C_{13}H_{13}Cl_3N_2O_7$; P.M. = 415,62.

0,0054 mole d'alcool est dissous dans 0,5 ml de pyridine sèche (0,0054 mole). On ajoute ensuite 0,006 mole de chlorure d'acide. On chauffe légèrement et on laisse reposer au réfrigérateur pendant quelques heures. On lave par une solution de carbonate de sodium à 5 %, puis à l'eau. On recristallise dans l'alcool éthylique 95° G.L.

Solide blanc, F = 88° (bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{13}Cl_3N_2O_7$: Calc. % : N 6,74 ; Tr. % : 6,77.

Nota - Cet alcool ainsi que le trichloro-1,1,1 éthoxy-2 propanol-3 ne sont pas sensibles aux agents alcalins (la pyridine par exemple), contrairement aux alcools trichlorométhylés (36), comme le trichloro-1,1,1 nitro-3 butanol-2 qui est de suite dégradé par une base. Par conséquent, il ne peut s'agir ici d'alcools transposés.

DEUXIEME PARTIE.

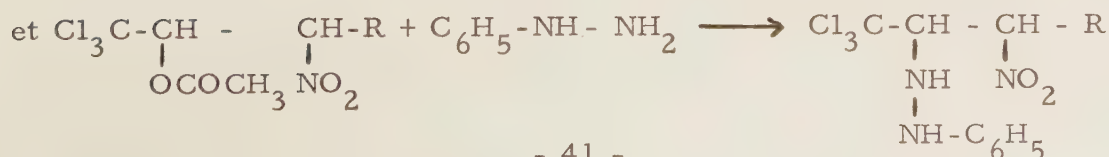
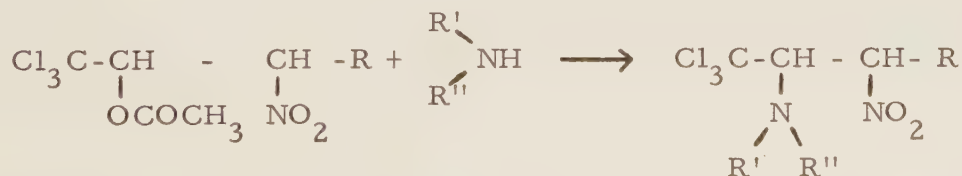
ETUDE DE QUELQUES REACTIONS D'ADDITION
SUR LES TRICHLOROMETHYL-1 NITRO-2 ALCENES .

INTRODUCTION.

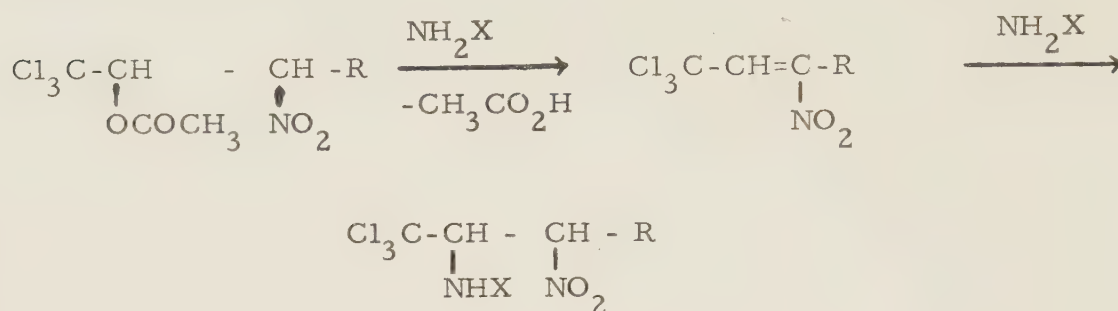
Les α -nitroalcènes ont fait l'objet de très nombreuses études, la presque totalité des réactions mettant en jeu la double liaison éthylénique conjuguée avec le groupement nitro et, par conséquent, très réactive. En effet, à côté de la réduction de ces produits (20 b, 20 c, 21) qui, selon les conditions expérimentales et les agents réducteurs employés, peut conduire à des oximes, des nitroalcanes ou bien des amines saturées, toutes les réactions chimiques sont des additions exploitant la très grande réactivité de la double liaison : addition (21, 53), des alcools (déjà vue dans le Chapitre I de la première partie), des thiols, des amines, des composés organo-magnésiens mixtes, réactions de Michaël (20 f, 21), de Diels et Alder (20 f), de Friedel et Crafts (54)

Ce n'est que depuis 1948 que les trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes ont fait l'objet d'études semblables et surtout pendant ces dix dernières années.

1 - En 1936, CHATTAWAY (55, 56) et IRVING (16), étudiant l'action des amines et des hydrazines sur les esters acétiques des trichloro-1, 1, 1 nitro-3 carbinols-2, obtenaient non pas les amides ou les hydrazides correspondants, mais des trichloro-1, 1, 1 N-alcoyl amino-2 nitro-3 alcanes :



Ce n'est qu'en 1948 qu'IRVING et FULLER (14) démontrèrent le passage par un nitroalcène intermédiaire :



D'autres chercheurs (8a, 17) s'intéressèrent également à ce type de réaction.

2 - De nombreux alcools simples (31) ainsi que le glycol ordinaire (32) furent additionnés sur le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2.

3 - Tout récemment, (57, 58, 59) le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 fut engagé dans des réactions de synthèses diéniques avec le cyclopentadiène, le butadiène, le diméthyl-2, 3 butadiène, l'anthracène, le pipérylène.

4 - Le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 est réduit sélectivement par les borohydrures métalliques ou l'aluminohydrure de lithium à une température inférieure à -40° (60) en trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propane.

La réduction des trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes par le chlorure stanneux (18, 61) conduit à différents produits (nitroalcanes, oximes, amines, α -chlorooximes) suivant les conditions expérimentales.

Pour notre part, nous étudierons, dans un premier chapitre, des réactions de Michaël (limitées au malonate d'éthyle sur le trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2, comme nous le verrons par la suite) et, dans un deuxième chapitre, l'addition avec les composés organomagnésiens mixtes, réaction qui nous a permis de synthétiser des trichloro-1, 1, 1 nitro-3 alcanes.

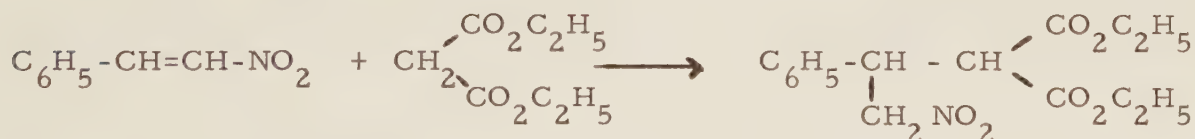
CHAPITRE I.

ADDITION DU MALONATE D'ETHYLE.

A - PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE.

La condensation du malonate d'éthyle sur les nitroalcènes conduit à des esters γ -nitrés. KOHLER et ENGELBRECHT (62) effectuèrent pour la première fois une telle condensation sur le nitrostyrène en présence de méthylate de sodium :



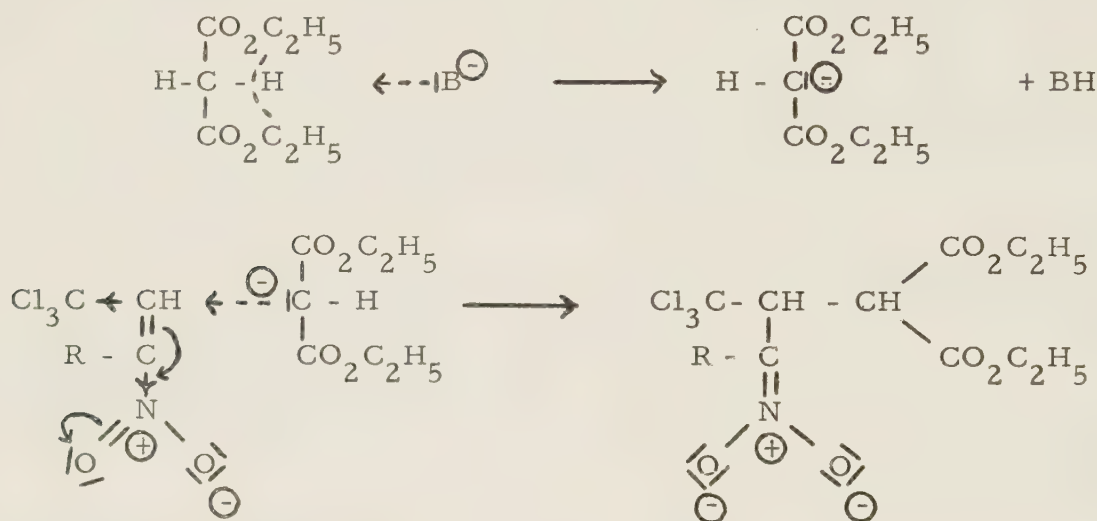
BAHNER (63) a condensé plusieurs esters présentant un groupement méthylène actif (malonate d'éthyle, cyanacétate d'éthyle, acétylacétate d'éthyle, ...) sur de nombreux nitroalcènes, en présence de sodium dans l'alcool ou le dioxanne. Ces réactions ont été également étendues aux nitroalcènes aromatiques (64). Depuis, cette addition de Michaël a été l'objet de nombreux travaux (21, 65, 66).

Les esters γ -nitrés peuvent être réduits pour donner différents composés, selon les conditions expérimentales et les réducteurs employés : réduction en alcool γ -nitrés, en γ -aminoalcools et en esters γ -aminés qui, par suite d'une cyclisation spontanée, conduisent aux pyrrolidones-2 (ou γ -butyrolactames). POUCHOL (66) et PAILLOUX (67) ont fait une biblio-

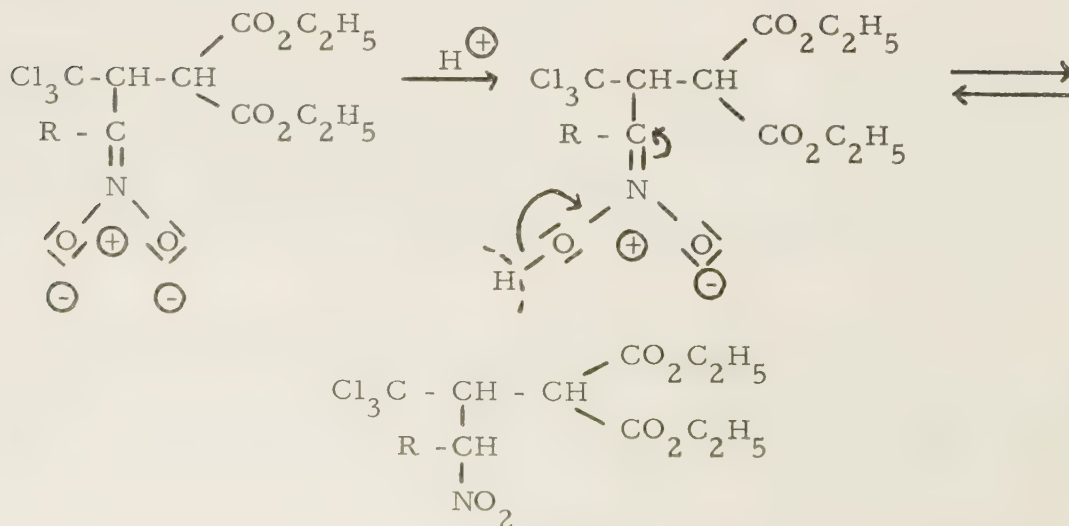
graphie de ces réductions et ont eux-mêmes étudié la formation de pyrrolidones-2.

MECANISME

L'ester malonique, réactif nucléophile, s'additionne sur la double liaison éthylénique conjuguée au groupement nitro. Cette attaque nucléophile est très facile car la double liaison est fortement activée, comme nous l'avons déjà signalé, par la superposition des effets - M et -I du groupement nitro et de l'effet - I du groupe trichlorométhyle. La réaction ayant lieu en présence d'éthylate de sodium, nous avons formation d'un carbanion issu de l'ester malonique :



et lors de la neutralisation :



RESULTATS.

Nous avons condensé le malonate d'éthyle sur le trichloro-1,1,1 nitro-3 propène-2 avec la quantité théorique de sodium, pour la formation du malonate d'éthyle sodé ; le diester γ -nitré obtenu distille avec une forte décomposition (départ d'acide chlorhydrique). La condensation sur le trichloro-1,1,1 nitro-3 butène-2 se fait très certainement, mais le produit de la réaction est indistillable, ce dernier se décomposant très violemment quelles que soient les précautions prises.

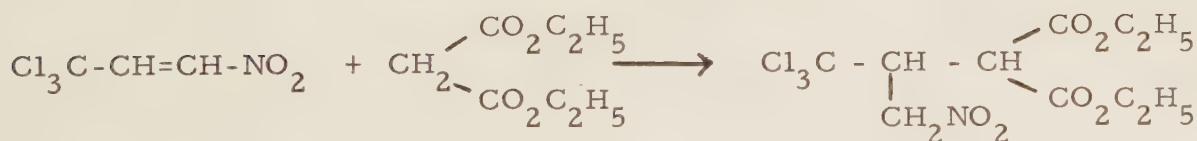
Sur le nitroalcène primaire, nous avons essayé de condenser l'éthylmalonate d'éthyle, le cyanacétate d'éthyle, l'acétylacétate d'éthyle et également la cyclohexanone, mais tous nos essais se soldèrent par des échecs. Nous avons obtenu des goudrons indistillables ou bien nous avons récupéré le nitroalcène de départ.

La saponification du (trichlorométhyl-2₁ nitro-2₂ éthyl)-2 propane-dioate d'éthyle-1,3 (seul produit de condensation obtenu), même effectuée dans des conditions très douces, nous a toujours donné des goudrons.

Nota - Il est bon de remarquer que COLONGE et POUCHOL (66) n'ont pas pu condenser l'éthylmalonate d'éthyle sur les nitroalcènes secondaires.

- Les rendements obtenus lors de la condensation du malonate d'éthyle sur ces nitroalcènes sont nettement inférieurs à ceux que l'on peut avoir avec les nitroalcènes primaires. Les esters ainsi obtenus sont des liquides à point d'ébullition élevé et ils distillent tous avec une décomposition qui devient très importante pour les esters γ -nitrés secondaires. Des raisons d'empêchement stérique peuvent également expliquer ces différences. Enfin, la formation de dérivés dinitrés a été envisagée.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.



Mode opératoire

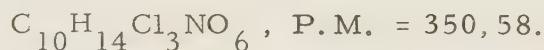
Réactifs - Nitroalcène	: 38 g (0,2 mole)
Malonate d'éthyle	: 32 g (0,2 mole)
Sodium	: 4,6 g (0,2 at. g.)
Alcool éthylique absolu	: 140 ml

Dans un ballon à 4 cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une gaine thermométrique, d'une boule à brome et d'une agitation centrale, on prépare l'éthylate de sodium en ajoutant par petites quantités le sodium, fraîchement décapé, dans 60 ml d'alcool absolu, puis on additionne rapidement l'ester malonique dissous dans 40 ml d'alcool absolu. La solution blanchâtre obtenue est refroidie jusque vers 10° par un circuit d'eau froide extérieur. On coule alors goutte à goutte le nitroalcène en solution dans 40 ml d'alcool absolu en maintenant la température aux environs de + 10°. La réaction est faiblement exothermique et le milieu réactionnel prend une couleur brun-rouge. Puis on agite encore pendant 6 heures à température ambiante.

La neutralisation est effectuée par 30 ml d'acide acétique à 50 % et on agite durant 2 heures. L'alcool est chassé sous vide réduit, le résidu est repris par 400 ml d'eau. On décante la couche organique et on extrait la couche aqueuse à l'éther, en ayant soin de la relarguer par du chlorure de sodium. On lave la solution étherée à l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium anhydre ; on chasse l'éther et on distille le résidu.

On recueille : $Eb_{1,5} = 165^{\circ}-168^{\circ}$; 39 g ; Rdt = 55,5 %. La distillation se fait avec une très forte décomposition et il reste un résidu carbonisé important.

(Trichlorométhyl-2₁ nitro-2₂ éthyl)-2 propanedioate d'éthyle



Liquide jaune très visqueux, $Eb_{0,7} = 142^{\circ}-144^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4798$; $d_4^{25} = 1,3809$; R.M. Calc. 72,31 ; Tr. 72,10.

Analyse $C_{10}H_{14}Cl_3NO_6$:	Calc. % :	C	34,25	H	4,24
	Tr.	:	34,31		4,03.

CHAPITRE II.

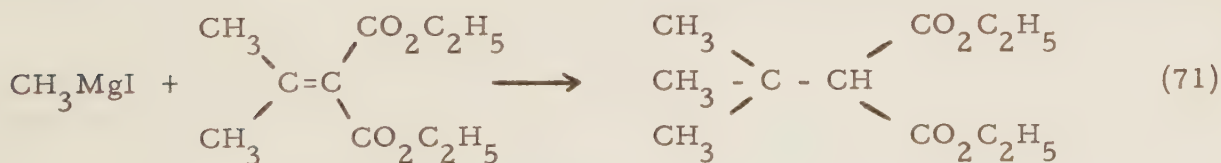
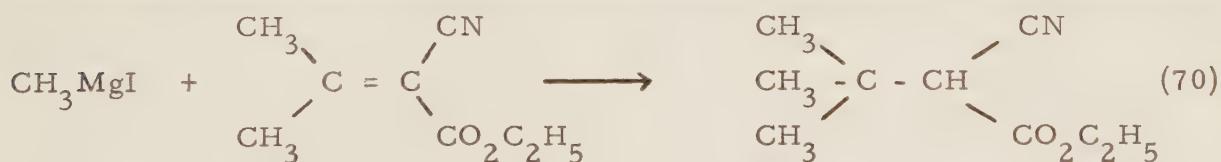
ADDITION DES COMPOSES ORGANOMAGNESIENS MIXTES.

A - PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE.

KOHLER a montré que la condensation des organométalliques sur les dérivés carbonylés α -éthyléniques donne lieu parfois à une addition 1-4 sur le système conjugué au lieu de l'addition 1-2 sur le carbonyle (68). La cétone saturée obtenue dans ces conditions correspond ainsi à la fixation sur la seule liaison éthylénique des éléments de l'hydrocarbure RH (69).

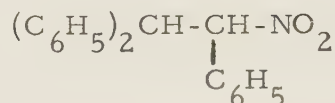
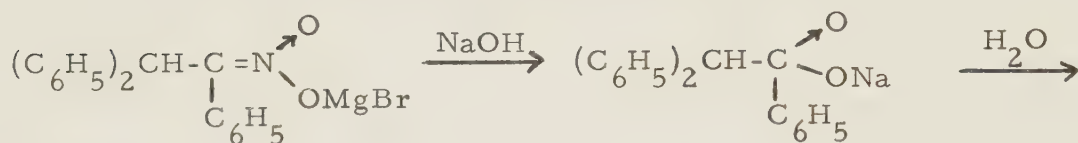
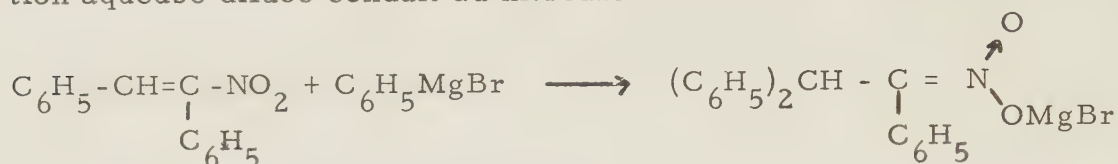
Les dérivés alcoylidéniques des esters maloniques et cyanacétiques réagissent également en β pour conduire à des dérivés alcoylés tertiaires :



Des additions 1-4 ont encore été décrites avec des acides α -éthyléniques, des nitroéthylènes et des azlactones (72).

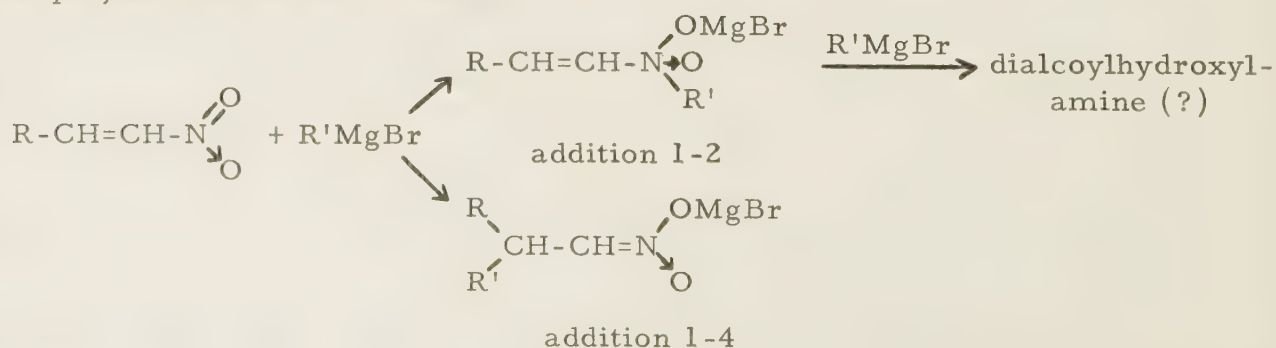
KOHLER et STONE (73), pour la première fois, effectuent l'addition 1-4 du bromure de phénylmagnésium sur le nitrostilbène ; ils obtiennent

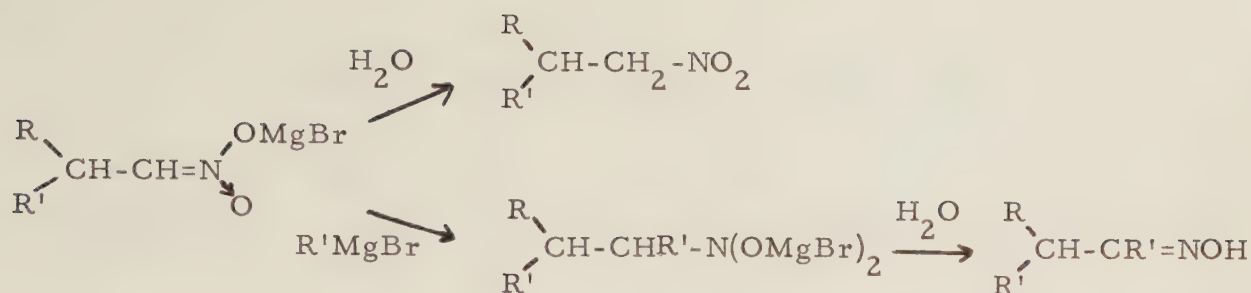
un produit intermédiaire qui est rapidement transformé en sel de sodium (composé "iso-nitré") avec un rendement de 90 %, et l'ébullition en solution aqueuse diluée conduit au nitroalcane :



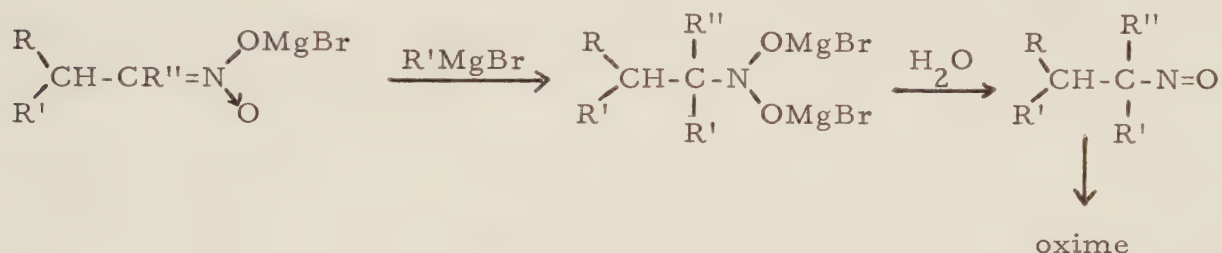
L'iodure de méthylmagnésium ne donne pas de produit bien défini. Cependant, les iodures de méthyl-, éthyl- et benzylmagnésium réagissent avec le triphénylnitroéthylène pour donner intermédiairement les dérivés "iso-nitrés" avec des rendements de 85 à 88 % qui sont ensuite hydrolysés en nitroalcanes avec un rendement de 95 %.

Selon BUCKLEY (53 f), l'étape initiale de la réaction d'un composé organo-magnésien mixte avec un α -nitroalcène serait une addition rapide en 1-4 sur le système conjugué $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{O}$ pour donner un complexe qui est décomposé par l'eau en nitroalcane, ou qui peut réagir avec un excès de composé organo-magnésien mixte pour former un autre complexe qui, par hydrolyse, conduit à une oxime. Simultanément, il se produit un peu de l'addition 1-2 sur le nitroalcène et le complexe ainsi formé conduit, par réaction sur le composé organomagnésien mixte, à des produits basiques, "probablement des dialcoylhydroxylamines". Dans beaucoup de cas, mais pas dans tous, l'addition de l'organométallique sur le nitroalcène aboutit à la polymérisation de ce dernier :





Si le nitroalcène est secondaire, le complexe provenant de l'addition 1-4 peut réagir avec un excès de composé organomagnésien mixte, mais la nature de la réaction est ici obscure et le produit final serait un composé nitrosé qui se transposerait en oxime :



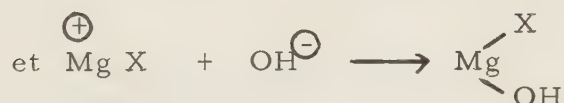
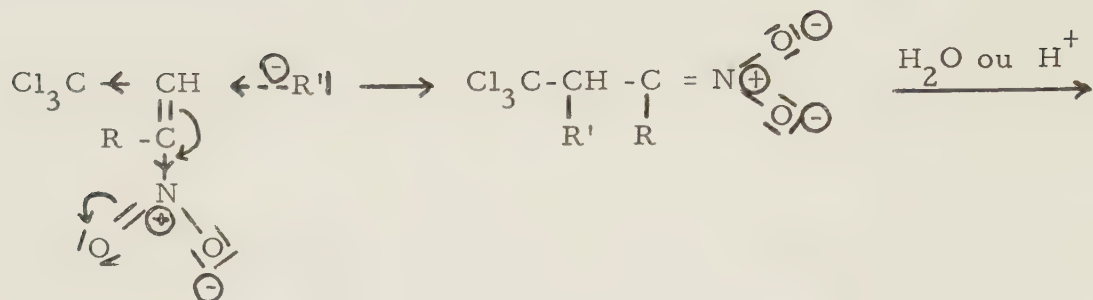
BUCKLEY (53 f), BUCKLEY et ELLERY (53 g) condensèrent différents organomagnésiens mixtes sur des nitroalcènes primaires et secondaires, avec des rendements n'excédant pas 65 %. LAMBERT et coll. (54) ont obtenu un nitroalcane par addition 1-4 du bromure de phénylmagnésium sur l' α -nitroisobutylène.

Enfin, de telles condensations ont été faites avec des nitroalcènes polyfluorés (21).

Dans presque tous les cas, le composé organomagnésien mixte est coulé sur le nitroalcène, ceci pour éviter la présence d'un excès de magnésien qui favoriserait les diverses réactions secondaires qui ont été envisagées.

MECANISME.

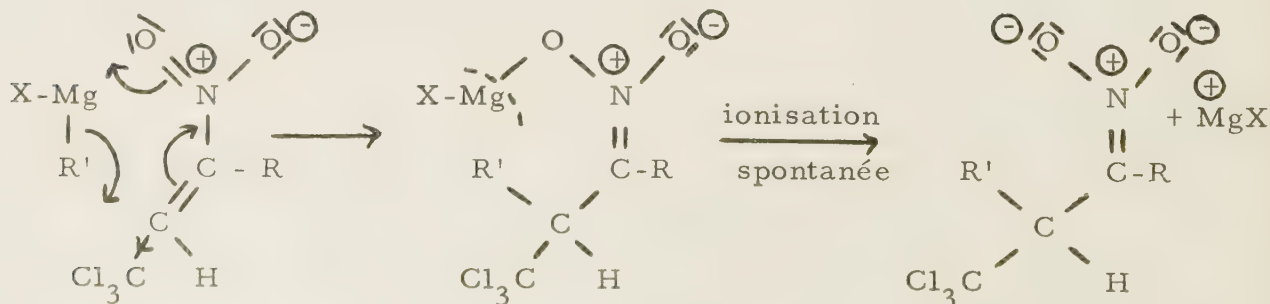
Cette réaction qui procède selon une addition 1-4 devrait admettre le même mécanisme réactionnel que celui de l'addition 1-4 de KOHLER entre les magnésiens et les cétones α -éthyléniques. Les effets des groupes nitro et trichlorométhyle se superposant, la double liaison subit très facilement une attaque nucléophile de la part du carbanion issu de l'ionisation du composé organomagnésien mixte :



Certaines transformations semblent mettre en cause un état transitoire cyclique, le plus souvent hexagonal. Les structures se modifient alors par un transfert circulaire d'électrons et on représente la réaction comme le résultat d'un basculement circulaire de doublets :



Comme dans le cas des cétones α -éthyléniques (33), on pourrait admettre que la réaction suit ici un mécanisme "push-pull" :



Le carbanion, réagissant au niveau de l'oxygène, fixe un proton comme précédemment.

Résultats.

Tableau II.

Composés	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$	Rdts	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}=\underset{\text{NO}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Rdts
CH_3MgI	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	64,5 %	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	22,5 %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	54,5 %	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	42,5 %
$\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	53,5 %	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	51 %

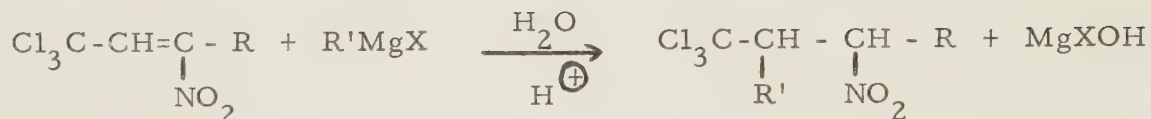
Dans tous les cas, nous avons coulé le magnésien sur le nitroalcène et cette méthode nous a donné des rendements satisfaisants.

Si nous considérons les résultats rassemblés dans le Tableau II, nous voyons que les rendements sont plus faibles quand on passe du nitroalcène primaire au secondaire, et principalement avec l'iodure de méthylmagnésium. Dans tous les cas, il se produit à la distillation une très forte décomposition et nous obtenons une quantité importante de goudrons indistillables.

La condensation du bromure de phénylmagnésium sur le trichloro-1,1,1 nitro-3 propène-2 donne des goudrons indistillables. Avec le chlorure de benzylmagnésium nous avons récupéré le nitroalcène de départ.

Les deux nitroalcènes engagés dans ces réactions présentent trois atomes de chlore en position allylique, mais jamais nous n'avons pu constater leur réactivité. Il faut donc admettre que la stabilité du groupement trichlorométhyle est très forte et, par rapport à celle-ci, la réactivité de la double liaison est elle-même très élevée. De ce fait, les atomes de chlore ne montrent aucune sensibilité vis-à-vis des réactifs antagonistes.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.



Mode opératoire général - On prépare selon le procédé classique, l'halogénure d'alcoylmagnésium à partir de 0,11 mole d'halogénure d'alcoyle, soit un excès de 10 % par rapport au nitroalcène, en solution dans 40 ml d'éther anhydre et 0,11 atome-gramme de magnésium en copeaux recouvert par 10 ml d'éther anhydre.

0,1 mole de nitroalcène et 50 ml d'éther anhydre sont placés dans un ballon à 4 cols, muni d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique, d'une agitation centrale et d'un réfrigérant ascendant (surmonté par un tube desséchant à chlorure de calcium), et refroidi extérieurement par un mélange glace-sel. On coule alors goutte à goutte la solution d'organomagnésien mixte : la réaction est très vive, exothermique, et l'on règle la coulée de façon à maintenir la température du milieu réactionnel au-dessous de 0°. L'addition terminée, on chauffe doucement à reflux pendant 1 heure à l'aide d'une lampe. Il se forme parfois, selon les réactifs mis en présence, une masse solide plus ou moins visqueuse. On hydrolyse ensuite (la partie liquide et le solide) par 100 g de glace et 13,5 ml d'acide chlorhydrique commercial (5 ml par gramme de magnésium).

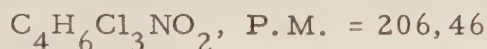
a) Dans le cas des nitroalcènes primaires, on décante la couche organique et on extrait la phase aqueuse à l'éther. Les couches organiques rassemblées sont lavées par une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité, puis par de la saumure. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther et on rectifie.

b) Dans le cas des nitroalcènes secondaires, il est préférable d'hydrodistiller les produits pour éviter des décompositions parfois très violentes lors de la distillation. Après extraction à l'éther et lavages, on hydrodistille environ 1 litre, on décante, relargue la couche aqueuse par le chlorure de sodium et extrait à nouveau. Après séchage, on chasse l'éther et on rectifie.

Nota - Les nitroalcanes primaires obtenus sont également hydrodistillables.

I - NITROALCANES PRIMAIRES (R = H).

a) Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 propane (R' = CH₃)



<u>Réactifs</u> -	Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2	:	57 g (0,3 mole)
	Iodure de méthyle	:	47 g (0,33 mole)
	Magnésium	:	8 g (0,33 at. g.)
	Ether anhydre	:	300 ml

La réaction donne une phase liquide et un solide brun-rouge. Après hydrolyse et extraction, on lave les couches organiques par une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium à 10 % pour éliminer l'iode restant. Après les traitements habituels, on recueille à la distillation : Eb₁₂ = 85-95° ; 40 g ; Rdt = 64,5 %.

Liquide incolore, Eb_{0,5} = 61-66° ; Eb₁ = 70-71° ; n_D²⁵ = 1,4895 ; d₄²⁵ = 1,456 ; R.M. Calc. 41,10 ; Tr. 40,96.

Analyse C ₄ H ₆ Cl ₃ NO ₂ :	Calc. % :	C	23,26	H	2,92
	Tr.	:	23,36		2,52.

b) Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 propane (R' = C₂H₅).



<u>Réactifs</u> -	Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2	:	57 g (0,3 mole)
	Bromure d'éthyle	:	36 g (0,33 mole)
	Magnésium	:	8 g (0,33 at. g.)
	Ether anhydre	:	300 ml

Après traitements, on recueille : Eb₁₂ = 95-106° ; 36 g ; Rdt = 54,5 %.

Liquide incolore, huileux, Eb₁₂ = 104-105° ; n_D²⁵ = 1,4874 ; d₄²⁵ = 1,4059 ; R.M. Calc. 45,81 ; Tr. 45,16.

Analyse C ₅ H ₈ Cl ₃ NO ₂ :	Calc. % :	C	27,23	H	3,65
	Tr.	:	27,30		3,67.

c) Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 propane ($R' = n-C_4H_9$).



Réactifs - Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propène-2 : 57 g (0,3 mole)
Bromure de n-butyle : 45,5 g (0,33 mole)
Magnésium : 8 g (0,33 at. g.)
Ether anhydre : 300 ml

Après traitement, on obtient à la distillation : $Eb_{1,3} = 107-109^\circ$;
40 g ; Rdt = 53,5 %.

Liquide incolore, mobile, odeur forte et assez agréable ; $Eb_{1,3} = 100^\circ$; $n_D^{25} = 1,4814$; $d_4^{25} = 1,299$; R.M. Calc. 55,23 ; Tr. 54,49.

Analyse $C_7H_{12}Cl_3NO_2$: Calc. % : C 33,82 H 4,86
Tr. : 34,19 4,85.

II - NITROALCANES SECONDAIRES ($R = CH_3$).

a) Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 butane ($R' = CH_3$).



Réactifs - Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2 : 20,5 g (0,1 mole)
Iodure de méthyle : 16 g (0,11 mole)
Magnésium : 2,7 g (0,11 at. g.)
Ether anhydre : 100 ml

La réaction donne une phase solide importante. Après hydrolyse et extraction, la couche organique est lavée par une solution d'hyposulfite de sodium à 10 % pour éliminer l'iode. Puis on hydrodistille et l'on traite de façon habituelle. A la distillation, on recueille : $Eb_{15} = 115-121^\circ$; 5 g ; Rdt = 22,5 %.

Liquide jaune, visqueux, $Eb_{15} = 115-121^\circ$; $Eb_{19} = 120-122^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4952$; $d_4^{25} = 1,406$; R.M. Calc. 45,63 ; Tr. 45,71.

Analyse $C_5H_8Cl_3NO_2$: Calc. % : C 27,23 H 3,65
Tr. : 28,03 3,61.

b) Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 butane ($R' = C_2H_5$)



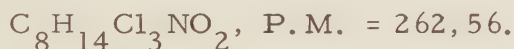
<u>Réactifs</u> - Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2	:	20, 5 g (0, 1 mole)
Bromure d'éthyle	:	12 g (0, 11 mole)
Magnésium	:	2, 7 g (0, 11 at. g.)
Ether anhydre	:	100 ml

Après traitement, on obtient : $Eb_{0,8} = 88-92^\circ$; 10 g ; Rdt = 42, 5 %.

Liquide incolore, visqueux, se troublant rapidement ; $Eb_{0,8} = 88-92^\circ$; $Eb_{15} = 125-133^\circ$; $n_D^{25} = 1, 5002$; $d_4^{25} = 1, 346$; R.M. Calc. 50, 34 ; Tr. 51, 23.

Analyse $C_6H_{10}Cl_3NO_2$: Calc. % :	C	30, 72	H	4, 29
Tr.	:	31, 76		4, 27.

c) Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 butane ($R' = n-C_4H_9$).



<u>Réactifs</u> - Trichloro-1, 1, 1 nitro-3 butène-2	:	61, 5 g (0, 3 mole)
Bromure de n-butyle	:	45, 5 g (0, 33 mole)
Magnésium	:	8 g (0, 33 at. g.)
Ether anhydre	:	300 ml

Après traitement, on recueille : $Eb_1 = 110 - 117^\circ$; 40 g ; Rdt = 51 %.

Liquide incolore, huileux, se troublant rapidement ; $Eb_1 = 106, 5^\circ$; $n_D^{25} = 1, 4868$; $d_4^{25} = 1, 271$; R.M. Calc. 59, 76 ; Tr. 59, 39.

Analyse $C_8H_{14}Cl_3NO_2$: Calc. % :	C	36, 59	H	5, 37
Tr.	:	36, 97		5, 30.

TROISIEME PARTIE.

ETUDE DES TRICHLORO-1, 1, 1 NITRO-3 ALCANES .

INTRODUCTION.

Si les nitroalcanes ont été très largement utilisés en synthèse organique, il n'en est pas de même lorsque la chaîne carbonée porte le groupement trichlorométhyle en β du groupe nitro. En fait, les trichloro-1,1,1 nitro-3 alcanes n'ont été, à notre connaissance, que très peu étudiés. Nous avons donc engagé ces produits dans différentes réactions et étudié l'influence et également le comportement de ces trois atomes de chlore.

Dans un premier chapitre, nous étudierons la condensation du formaldéhyde sur ces nitroalcanes.

Un deuxième chapitre sera consacré à l'oxydation du groupement nitro par le permanganate de potassium, réaction qui nous a permis d'atteindre la série de la dichloro-3,3 acroléine.

Enfin, nous avons soumis quelques nitroalcanes primaires à l'"hydrolyse acide" à chaud, et cette réaction fera l'objet d'un troisième chapitre.

CHAPITRE I.

CONDENSATION DU FORMALDEHYDE .

A - PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE.

Comme l'a montré HENRY (1), et sous réserve de quelques précautions, l'addition des dérivés alcalins des nitroalcanes sur les carbonyles peut fournir des β -nitro-alcools, selon la réaction :



On peut opérer en milieu anhydre et en présence d'un alcoolate alcalin (74, 75), ou bien employer comme catalyseur la soude, la potasse ou des résines alcalines (76).

Selon SPRANG et DEGERING (77), la soude est un catalyseur convenable pour les condensations avec le formaldéhyde, mais pour les autres condensations, les seuls catalyseurs employés avec succès sont les bases faibles comme l'hydroxyde de calcium, le carbonate de sodium ou de potassium (78).

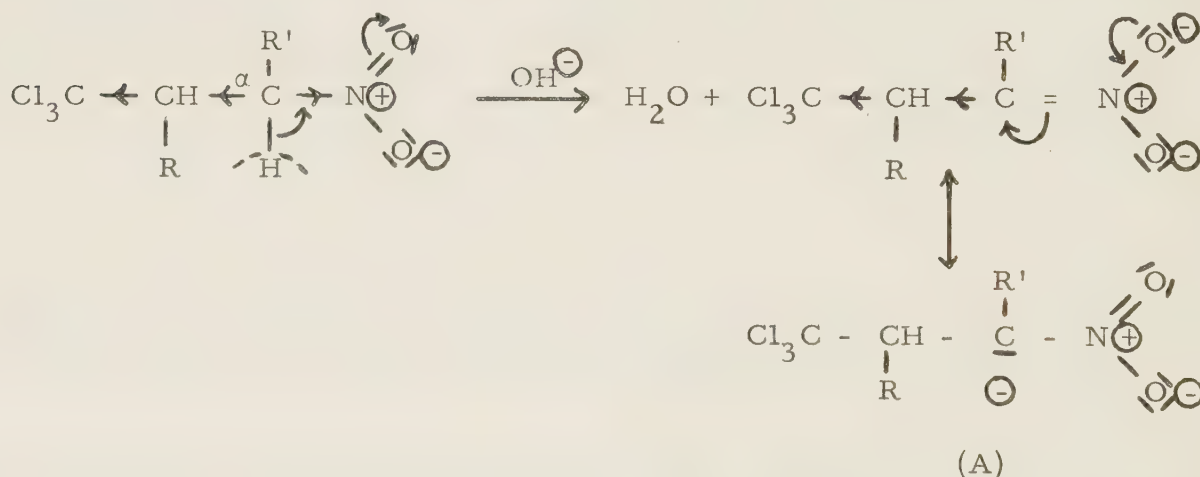
La réaction des nitroalcanes avec les aldéhydes autorise dans le cas du formaldéhyde l'obtention de β -nitroalcools (78). Toutefois, la réactivité des dérivés nitrés aliphatiques est telle qu'elle détermine souvent des polycondensations, ainsi le nitrométhane conduit au dérivé trihydroxyméthylé (79) et l'on parvient difficilement à préparer le nitroéthanol, même

en opérant avec un excès de nitrométhane (80). C'est pourquoi, KAMLET (81) a mis au point une réaction permettant d'obtenir uniquement le mono-alcool en condensant la combinaison bisulfite sur le sel sodé du dérivé nitré.

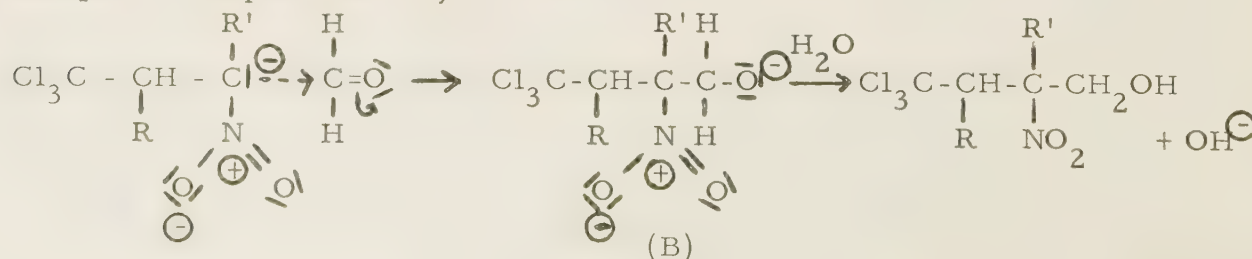
Ces β -nitro-alcools offrent souvent une tendance à se déshydrater au cours de leur isolement. Selon PRIEBE (82), la condensation du nitrométhane sur les dérivés carbonyles donne accès à des composés nitro-éthyléniques. Cette transformation, qui implique un β -nitro-alcool intermédiaire dont la déshydratation a lieu spontanément, est effectuée en présence d'un alcali (74), d'une base organique (83) ou d'un alcoolate alcalin (84). Il est parfois plus avantageux de séparer le nitro-alcool intermédiaire (13).

MECANISME ET INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous avons fait réagir différents trichloro-1, 1, 1 nitro-3 alcanes avec le formaldéhyde, en présence de potasse comme catalyseur. L'effet mésomère - M et l'effet inducteur - I du groupe nitro labilisent le proton en α et, sous l'action d'une base, il y aura départ électrofuge de ce dernier :



L'effet inducteur - I du groupement trichlorométhyle se fait également sentir sur ce carbone α et facilite la formation du carbanion (A) qui attaque le composé carbonyle :

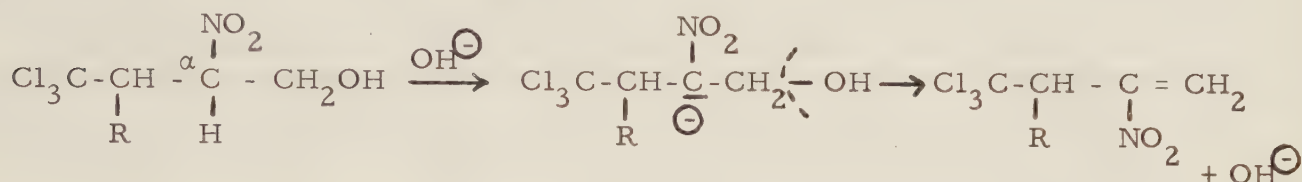


La base mise en oeuvre, régénérée au cours du processus, peut être employée en quantité catalytique .

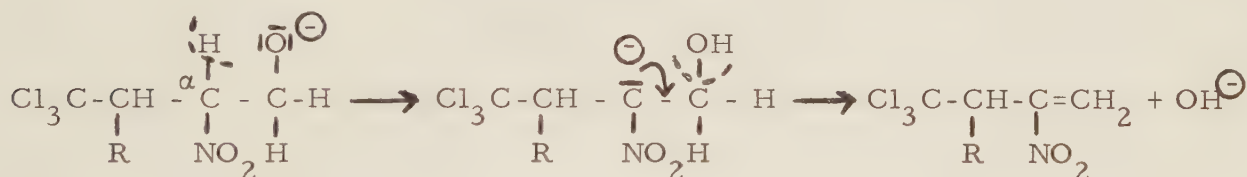
a) pour $R' = CH_3$, nous avons obtenu les nitro-alcools correspondants.

b) pour $R' = H$, une telle réaction peut être accompagnée d'une déshydratation spontanée. On peut admettre deux schémas :

1 - Déshydratation, sous l'action de la base, par une élimination du type E_2 , donc aux dépens du milieu :



2 - Ou bien, l'attaque nucléophile offre un caractère intramoléculaire et s'effectue aux dépens de la molécule elle-même :



(B)

Pour obtenir de bons rendements, nous avons opéré en présence d'un grand excès de formaldéhyde (2 à 3 fois la quantité théorique), mais une seule molécule d'aldéhyde se condense sur ces nitroalcanes primaires, quelles que soient les quantités de potasse employées comme catalyseur.

Si nous considérons les résultats rassemblés dans le Tableau III, nous voyons que la déshydratation spontanée a lieu "in situ" quand $R = C_2H_5$ et $n-C_4H_9$; dans ces deux cas, nous n'avons jamais isolé l'alcool.

Pour $R = CH_3$, nous obtenons uniquement le nitro-alcool;

Pour $R = -OC_2H_5$, l'alcool se déshydrate partiellement au cours de la distillation, donc sous l'influence de la chaleur seule.

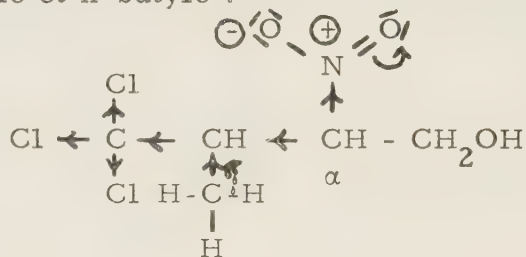
Dans toutes nos réactions, nous avons employé la potasse comme catalyseur et en très faible quantité. Au cours de la réaction, nous avons mesuré le pH du milieu réactionnel et il est, dans tous les cas, acide

(pH $\sim$ 4), sauf au tout début de la condensation. Il semble donc peu probable que la déshydratation se fasse selon le processus 1 -, c'est-à-dire attaque du nitro-alcool intermédiaire par la base.

D'après les résultats expérimentaux, la déshydratation spontanée semble dépendre de la nature du radical R.

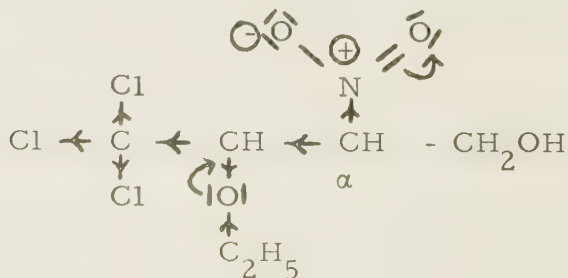
La déshydratation sera d'autant plus facile que le proton à éliminer sera plus mobile, autrement dit que le carbone α sera plus activé. Cet atome d'hydrogène est non seulement labilisé par le groupe nitro, mais aussi par l'effet inducteur - I, très important, du groupement trichlorométhyle qui se transmet aisément jusqu'au carbone α . Si cet effet - I était déterminant pour la perte d'une molécule d'eau, nous pourrions alors donner une explication possible des résultats expérimentaux : le radical R favoriserait ou bien s'opposerait plus ou moins à l'attraction électronique du groupement trichlorométhyle, labilisant ainsi plus ou moins l'atome d'hydrogène porté par le carbone α .

Le radical méthyle, superposant l'effet mésomère + M à l'effet inducteur + I, s'opposerait davantage à cette attraction électronique que les radicaux éthyle et n-butyle :



Dans nos conditions expérimentales (potasse en quantité catalytique, pH légèrement acide), cet alcool ne se déshydrate pas.

Pour R = - OC₂H₅, l'effet mésomère + M est ici légèrement compensé par l'effet inducteur - I, et nous nous trouvons alors dans un cas intermédiaire : l'alcool est stable à froid et se déshydrate seulement partiellement sous l'action de la chaleur :



Si l'on opère en présence d'un alcool R''-OH, on n'obtient plus le nitroalcool précédent, mais, en somme, le produit d'action de l'hémiacétal HOCH₂-O-R'' sur le nitroalcane :

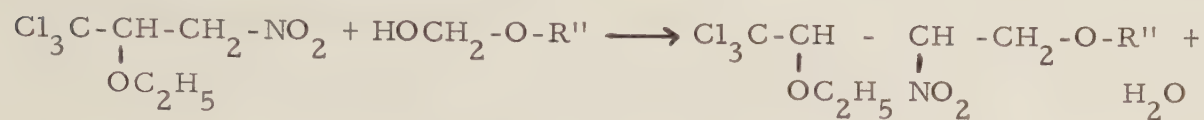


Tableau III.

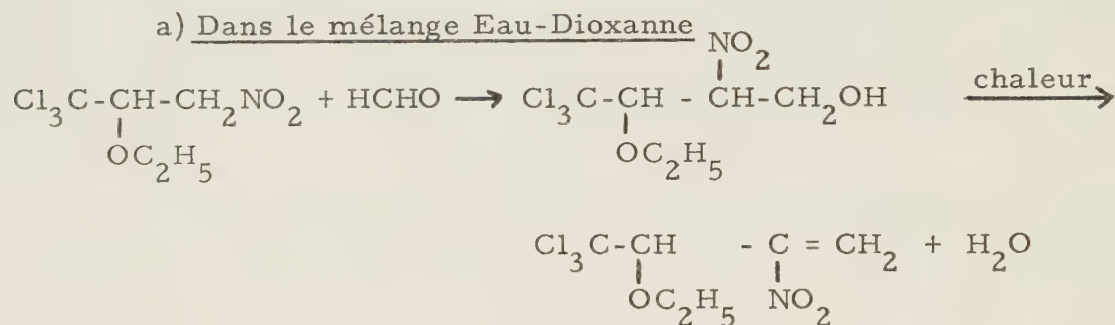
Nitroalcanes	Produits obtenus	Rdts
<u>Nitroalcanes Primaires</u>		
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$	37,5 %
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$	55 % ($\epsilon = 69 \%$)
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \text{CH}_2$	61 %
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{C}} = \text{CH}_2$	72,5 %
<u>Nitroalcanes Secondaires</u>		
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	25 % ($\epsilon = 62 \%$)
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	56 %
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	77 %
$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{Cl}_3\text{C}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}} - \underset{\text{NO}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	55 %

ϵ = rendement, compte-tenu du produit n'ayant pas réagi.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

I - CONDENSATION AVEC LES NITRO-ALCANES PRIMAIRES.

1 - Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 propane.



Mode opératoire -

<u>Réactifs</u> - Nitroalcane	:	23,5 g (0,1 mole)
Formaldéhyde	:	30 ml d'une solution aqueuse à 30 % (0,3 mole)
Dioxanne	:	100 ml
Potasse méthylique 2 N	:	5 ml

On mélange les réactifs dans un ballon à 3 cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une gaine thermométrique et d'une agitation centrale. La potasse méthylique est alors ajoutée en une seule fois ; la température s'élève d'environ une huitaine de degrés . On agite pendant 3 heures en chauffant au bain-marie bouillant. Le milieu réactionnel prend une couleur jaune.

Puis on ajoute 150 ml d'éther, on décante, extrait la phase aqueuse par 50 ml d'éther. Les couches éthérées sont lavées 2 fois par 50 ml d'eau et séchées sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant et on distille le résidu. Nous avons utilisé le même mode opératoire pour toutes les condensations.

1 mm/Hg : 1 - < 113° ; 4 g
2 - 113° - 119° ; 10 g ; alcool ; Rdt = 37,5 %.

Il reste un résidu important. Durant la distillation, nous constatons une faible déshydratation de l'alcool en trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butène-3 qui passe en tête de distillation.

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butanol-4 $C_6H_{10}Cl_3NO_4$; P. M. = 266, 51.

Liquide jaune, visqueux, $Eb_{0,5} = 114-118^{\circ}$; $Eb_1 = 121-124^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4903$; $d_4^{25} = 1,420$; R. M. Calc. 53,59 ; Tr. 54,28.

Analyse $C_6H_{10}Cl_3NO_4$: Calc. % :	C 27,03	H 3,78	Cl 39,91
Tr. :	27,84	3,84	39,47.

Nous n'avons pas obtenu de dérivé cristallisé avec l'isocyanate de phényle ni avec le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle.

Le spectre infra-rouge de ce produit, en solution dans CS_2 , possède les bandes caractéristiques de la fonction alcool : 3470 cm^{-1} forte et large ; 1330 (petit pic sur le côté de la forte absorption du groupement NO_2 à 1360 cm^{-1}) et 1058 (épaulement sur la bande éther-oxyde à 1044 cm^{-1}).

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butène-3 $C_6H_8Cl_3NO_3$, P.M. = 248, 5

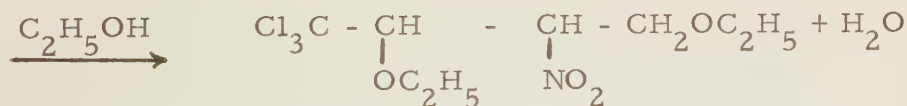
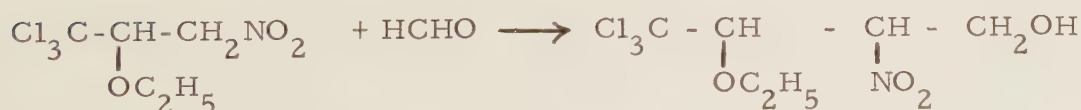
Liquide jaune, mobile, $E_{b_1} = 81-81,5^\circ$; $n_D^{25} = 1,4892$; $d_4^{25} = 1,392$; R.M. Calc. 51,61 ; Tr. 51,55.

Analyse $C_6H_8Cl_3NO_3$: Calc. % :	C	28,99	H	3,24
Tr. :		29,16		3,29.

Le spectre infra-rouge de ce produit, en solution dans CS_2 , confirme la disparition de la fonction alcool, et nous avons au contraire les bandes caractéristiques de la double liaison $\text{C} = \text{CH}_2$: 3130 cm^{-1} très

faible ; 1660 faible ; 1405 très faible ; 965 forte (déplacement vers les grandes fréquences dû au groupe NO_2 , et également à la fonction éther-oxyde et au groupement trichlorométhyle tous deux situés en α de la double liaison).

b) Dans l'alcool éthylique



<u>Réactifs</u> - Nitroalcane	: 23,5 g (0,1 mole)
Trioxyméthylène	: 6 g (0,2 mole)
Alcool éthylique 95°G. L.	: 40 ml
Potasse méthylique 2 N	: 3 ml

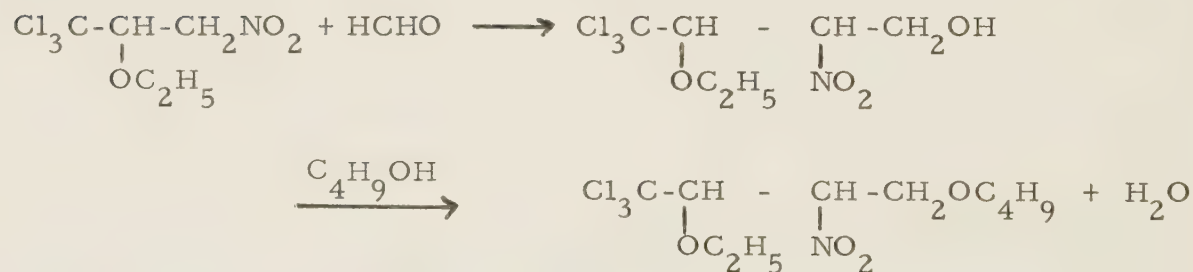
Lors de l'addition de la potasse, la température s'élève très légèrement. Après un chauffage de 3 heures au bain-marie, on chasse l'alcool en excès, on reprend par 120 ml d'eau, décante, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant et distille : $Eb_{1,7} = 124-133^{\circ}$; 12 g ; Rdt = 40,5 %.

Trichloro-1,1,1 diéthoxy-2,4 nitro-3 butane $C_8H_{14}Cl_3NO_4$, P. M. = 294,56.

Liquide incolore, visqueux, $Eb_{0,2} = 97-100^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4708$; $d_4^{25} = 1,321$; R. M. Calc. 63,05 ; Tr. 62,29.

Analyse $C_8H_{14}Cl_3NO_4$: Calc. % : C 32,61 H 4,79 N 4,75 O 21,72
Tr. : 32,01 4,57 4,69 21,90

c) Dans l'alcool butylique normal



<u>Réactifs</u> - Nitroalcane	: 23,5 g (0,1 mole)
Trioxyméthylène	: 6 g (0,2 mole)
Alcool butylique normal	: 37 g (0,5 mole)
Potasse méthylique 2 N	: 3 ml

Après un chauffage de 9 heures au bain-marie, on chasse l'alcool sous vide et on traite comme précédemment. On recueille : $Eb_{0,7} = 133-137^{\circ}$; 13 g ; Rdt = 40 %.

Une seconde rectification dans un ballon de vigreux ne nous a pas fourni un produit analytiquement pur. On l'a alors purifié par chromatographie sur alumine. Une colonne de deux centimètres de diamètre est remplie sur une longueur d'environ 35 cm par de l'alumine activée par 3 h

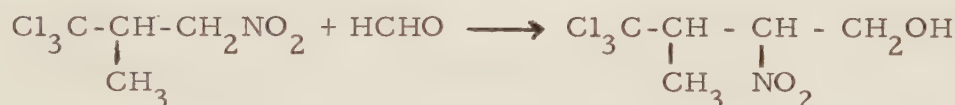
de chauffage à 380°. L'éther de pétrole 60-70° élue une très faible quantité de produit. On fait alors passer sur la colonne un éluant plus polaire, le chloroforme, qui, après évaporation, laisse 2,7 g de produit à partir de 8 g adsorbés. On rectifie ensuite sous vide.

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butoxy-4 butane $C_{10}H_{18}Cl_3NO_4$,
P.M. = 322, 61

Liquide jaune, $Eb_{0,5} = 121-126^\circ$; $n_D^{25} = 1,4685$; $d_4^{25} = 1,259$;
R.M. Calc. 72,47 ; Tr. 71,29.

Analyse $C_{10}H_{18}Cl_3NO_4$: Calc. % : C 37,22 H 5,62
Tr. : 36,94 5,60.

2 - Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 propane.



Réactifs - Nitroalcane : 20,5 g (0,1 mole)
Formaldéhyde : 30 ml d'une solution aqueuse à 30 %
(0,3 mole)
Dioxanne : 100 ml
Potasse méthylique 2 N : 5 ml

L'addition de la potasse élève la température d'environ 10°. Après 3 heures de chauffage et les traitements habituels, nous obtenons :

1 mm/Hg 1 - $< 134^\circ$; 4 g ($Eb_2 = 75-77^\circ$, nitroalcane de départ)
2 - $134-137^\circ$; 13 g ; Rdt = 55 % ($\rho = 69\%$, rendement
tenant compte du produit n'ayant pas réagi).

Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 butanol-4 $C_5H_8Cl_3NO_3$, P.M. = 236,49.

Liquide jaune, très visqueux, $Eb_{1,1} = 122-124^\circ$; $n_D^{25} = 1,5105$;
 $d_4^{25} = 1,506$; R.M. Calc. 47,24 ; Tr. 47,15.

Analyse $C_5H_8Cl_3NO_3$: Calc. % : C 25,39 H 3,40 Cl 44,97
Tr. : 26,11 3,35 44,46.

Phényluréthane $C_{12}H_{13}Cl_3N_2O_4$, P.M. = 355, 61.

On mélange environ 1 g d'alcool avec 0,5 ml d'isocyanate de phényle. On chauffe pendant 15 mn au bain-marie. On laisse reposer au réfrigérateur ; quelques gouttes d'éther de pétrole 60-70° favorisent l'apparition de cristaux. On filtre et recristallise dans le mélange chloroforme (1/4) - éther de pétrole 60-70° (3/4).

Cristaux blancs, $F = 114^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{12}H_{13}Cl_3N_2O_4$: Calc. % : N 7,87 ; Tr. % : 7,85.

3 - Trichloro-1,1,1 éthyl-2 nitro-3 propane



Réactifs - Nitroalcane : 22 g (0,1 mole)
Formaldéhyde : 30 ml d'une solution aqueuse à 30 % (0,3 mole)
Dioxanne : 100 ml
Potasse méthylique 2 N : 5 ml

La potasse ajoutée, la température s'élève de quelques degrés.
Après traitement, nous recueillons :

1 mm/Hg 1 - 87-90° ; 14 g ; Rdt 61 %
2 - résidu : 4 g

Trichloro-1,1,1 éthyl-2 nitro-3 butène-3 $C_6H_8Cl_3NO_2$, P.M. = 232, 50.

Liquide légèrement jaune, $Eb_{0,6} = 78-80^\circ$; $n_D^{25} = 1,4982$;
 $d_4^{25} = 1,3879$; R.M. Calc. 49,96 ; Tr. 49,32.

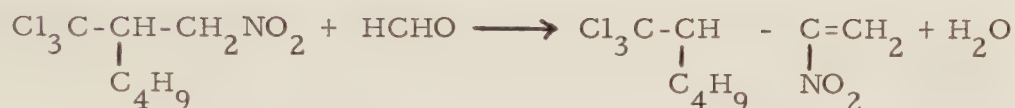
Analyse $C_6H_8Cl_3NO_2$: Calc. % : C 30,99 H 3,46
Tr. : 30,68 3,54.

Le spectre infra-rouge du produit pur montre l'absence totale de fonction alcool. Nous pouvons relever les bandes de la double liaison $C(NO_2)=CH_2$: 3110 cm^{-1} faible ; 1660 très faible ; 1430 moyenne ; 962 forte (déplacement vers les grandes fréquences dû aux groupements nitro

et trichlorométhyle). A 1465 cm^{-1} forte : premier harmonique de l'absorption des atomes de chlore dans les basses fréquences, qu'il est intéressant de noter au passage.

Nota - Dans le résidu, nous n'avons pas pu caractériser de fonction alcool à l'aide des dérivés cristallisés.

4 - Trichloro-1,1,1 butyl-2 nitro-3 propane.



Réactifs - Nitroalcane : 21 g (0,084 mole)
 Formaldéhyde : 25 ml d'une solution aqueuse à 30 % (0,25 mole)
 Dioxanne : 100 ml
 Potasse méthylique 2 N : 5 ml

Après traitement, nous obtenons à la distillation : $\text{Eb}_{1,3} = 103-112^\circ$; 16 g (Rdt = 72,5 %).

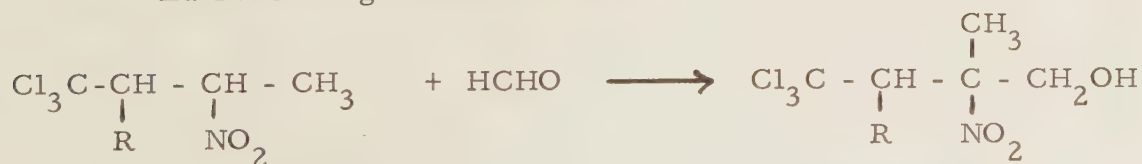
Trichloro-1,1,1 butyl-2 nitro-3 butène-3 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2$; P.M. = 260,55.

Liquide légèrement jaune, $\text{Eb}_{0,8} = 99-100,5^\circ$; $n_D^{25} = 1,4911$;
 $d_4^{25} = 1,294$; R. M. Calc. 59,39 ; Tr. 58,32.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2$: Calc. % : C 36,87 H 4,64
 Tr. : 36,36 4,74.

II - CONDENSATION AVEC LES NITROALCANES SECONDAIRES.

La réaction générale s'écrit :



1 - Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butane ($R = -OC_2H_5$).

Réactifs - Nitroalcane : 25 g (0,1 mole)
 Trioxy-méthylène : 6 g (0,2 mole)
 Alcool éthylique 95° G.L. : 40 ml
 Potasse méthylique 2 N : 3 ml

Après un chauffage de 4 h au bain-marie, on chasse l'alcool, on reprend par l'eau et extrait à l'éther. On lave à l'eau la phase étherée, on la sèche sur sulfate de sodium anhydre et on chasse le solvant. A la distillation, nous recueillons :

12 mm/Hg 1 - 105-115° ; 15 g ; nitroalcane

0,5 mm/Hg 2 - 123-125° ; 7 g ; liquide jaune, visqueux, qui cristallise dans l'éther de pétrole 60-70° ; Rdt = 25 %. ($\rho = 62\%$, rendement, compte-tenu du produit n'ayant pas réagi).

Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 méthyl-3 nitro-3 butanol-4 $C_7H_{12}Cl_3NO_4$,
 P.M. = 280,54.

Solide blanc, $Eb_{0,5} = 123-125^\circ$; $F = 69^\circ$ (éther de pétrole 60-70°, bain de mercure).

Analyse $C_7H_{12}Cl_3NO_4$: Calc. % : C 29,96 H 4,31 N 4,99
 Tr. : 30,04 4,39 4,94.

2 - Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 butane ($R = CH_3$).

Réactifs - Nitroalcane : 11 g (0,05 mole)
 Formaldéhyde : 15 ml d'une solution aq. à 30 % (0,15 mole)
 Dioxanne : 50 ml
 Potasse méthylique 2 N : 2,5 ml

Après traitement, nous obtenons : $Eb_{1,2} = 80-87^\circ$; 7 g ; Rdt = 56%.

Trichloro-1, 1, 1 diméthyl-2, 3 nitro-3 butanol-4 $C_6H_{10}Cl_3NO_3$,
 P.M. = 250,51

Liquide incolore, huileux, $Eb_{0,9} = 77-84^\circ$; $n_D^{25} = 1,5015$;
 $d_4^{25} = 1,402$; R.M. Calc. 52,86 ; Tr. 52,69.

Analyse $C_6H_{10}Cl_3NO_3$: Calc. % : C 28,76 H 4,02
 Tr. : 28,65 3,71.

Nota - Nous n'avons pas pu obtenir les dérivés cristallisés correspondants avec l'isocyanate de phényle et le chlorure de dinitro-3, 5 benzoyle.

3 - Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 butane ($R = C_2H_5$).

Réactifs - Nitroalcane : 22 g (0,093 mole)
Formaldéhyde : 28 ml d'une sol. aq. à 30 % (0,28 mole)
Dioxanne : 100 ml
Potasse méthylique 2 N : 5 ml

Nous obtenons : $Eb_{0,8} = 101-105^\circ$; 19 g ; Rdt = 77 %.

Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 méthyl-3 nitro-3 butanol-4, $C_7H_{12}Cl_3NO_3$,

P. M. = 264, 54.

Liquide incolore, très visqueux, $Eb_{0,8} = 100-101,5^\circ$; $n_D^{25} = 1,5032$.

Analyse $C_7H_{12}Cl_3NO_3$: Calc. % : C 31,77 H 4,57
Tr. : 32,99 4,65.

Nota - Nous n'avons pas pu former les dérivés cristallisés correspondants avec le chlorure de dinitro-3, 5 benzoyle et l'isocyanate de phényle.

4 - Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 butane ($R = n-C_4H_9$).

Réactifs - Nitroalcane : 26 g (0,1 mole)
Formaldéhyde : 30 ml d'une sol. aq. à 30 % (0,3 mole)
Dioxanne : 100 ml
Potasse méthylique 2 N : 5 ml

Après traitement, nous recueillons : $Eb_{1,8} = 130-140^\circ$; 16g ; Rdt = 55 %.
Le produit se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, très visqueux, qui, repris par un peu d'essence G et après un temps assez long, cristallise.

Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 méthyl-3 nitro-3 butanol-4, $C_9H_{16}Cl_3NO_3$,

P. M. = 292, 59.

Solide blanc, $Eb_{0,4} = 103^\circ$; F = 113° (essence G, bain de mercure).

Analyse $C_9H_{16}Cl_3NO_3$: Calc. % : C 36,94 H 5,51
Tr. : 37,04 5,59.

CHAPITRE II.

OXYDATION PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

A - PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE

Une réaction importante des composés nitrés primaires et secondaires est l'hydrolyse acide de leurs sels en aldéhydes et cétones ; c'est la "réaction de Nef" :



NOLAND (85) en a fait une étude bibliographique très détaillée. Non seulement les rendements et les vitesses de cette réaction diminuent beaucoup quand les acides nitroniques, qui sont des intermédiaires, subissent les conséquences des facteurs stériques (86, 87) mais la réaction peut être perturbée et même ne pas se produire, si l'acide nitronique contient d'autres groupes fonctionnels qui sont affectés par le milieu acide ; il est alors isomérisé en composé nitré de départ (88) ou subit une transposition moléculaire (89).

Ces difficultés ont peut-être poussé les chercheurs vers d'autres voies et la littérature mentionne quelques travaux concernant l'oxydation des composés nitrés primaires et secondaires en produit carbonylés correspondants, notamment par le permanganate de potassium en présence de sulfate de magnésium :



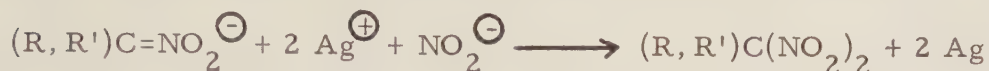
NAMETKIN et coll. ont étudié particulièrement ce mode d'oxydation (90) pour obtenir des aldéhydes et des cétones de structure complexe (o-nitrobenzaldéhyde, cyclohexanone, décalone-1, méthyl-4 camphénone-6, camphone-2, isocamphone-5, fenchone,).

En 1962, SHECHTER et WILLIAMS (91) reprirent cette méthode pour oxyder les sels de nitroalcanes primaires simples (nitro-1 butane, méthyl-2 nitro-1 propane, diméthyl-2, 2 nitro-1 propane, cyclobutyl-nitrométhane, phénylnitrométhane) et secondaires (nitro-2 propane, nitro-2 butane, méthyl-3 nitro-2 butane,). Leurs résultats montrent, en général, que si la stoechiométrie oxydant - nitroalcane est convenablement choisie, le permanganate de potassium transforme les sels des composés nitrés primaires en aldéhydes avec des rendements satisfaisants de l'ordre de 63 à 91 %, et les sels des secondaires en cétones avec des rendements allant de 66 à 96 %. L'oxydation des nitroalcanes très ramifiés ou complexes est également supérieure à la méthode de Nef.

L'oxydation se produit presque instantanément. Si on emploie un excès d'oxydant, les composés nitrés primaires conduisent rapidement aux acides ; quand on utilise des quantités équivalentes, entre 0° et + 5°, bien que l'oxydation des nitronates primaires soit plus rapide que celle des aldéhydes correspondants, vers la fin de la réaction, la concentration aldéhyde-ion nitronate est suffisamment grande pour que l'oxydation du produit carbonylé devienne compétitive. SHECHTER et WILLIAMS utilisent la quantité stoechiométrique de permanganate ou bien un léger défaut (70 à 90 % de la théorie) pour oxyder les nitroalcanes primaires, et un faible excès de 3 à 7 % pour les secondaires. Ils opèrent en outre avec de très fortes dilutions, le volume final étant d'environ 500 ml pour oxyder 0,001 à 0,006 mole de composé nitré.

D'autres oxydants ont été également employés. SHECHTER et KAPLAN (92) utilisent des persulfates, ferricyanures, eau oxygénée, bromates, nitrate d'argent, chlorure de cuivre ammoniacal, le permanganate de potassium en milieu alcalin, pour oxyder des nitronates secondaires. Ils obtiennent des dinitroalcanes vicinaux résultant d'une dimérisation oxydante et des cétones. De leur étude, il ressort que la dimérisation oxydante des nitroalcanes secondaires est prépondérante avec les persulfates, inexistante avec le permanganate de potassium en solution alcaline, limitée avec les oxydants cationiques et que les bromates sont les oxydants les moins actifs. Quant aux sels d'argent des composés nitrés primaires, ils se décomposent thermiquement en argent et dinitroalcanes vicinaux (93); avec les nitroalcanes secondaires, on obtient également la cétone à côté du dérivé dinitré. On peut aussi employer des sels cuivriques et ferriques.

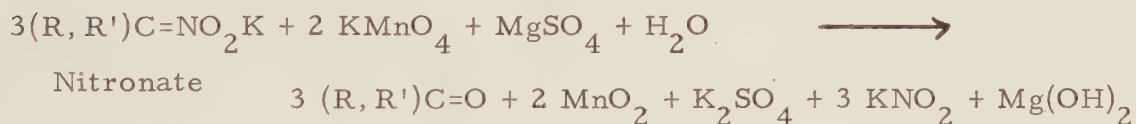
Enfin, notons que SHECHTER et KAPLAN (94) ont transformé les sels des composés nitrés primaires et secondaires en dérivés gem-dinitrés correspondants par réaction avec le nitrate d'argent et des nitrites minéraux en solution aqueuse alcaline ou neutre :



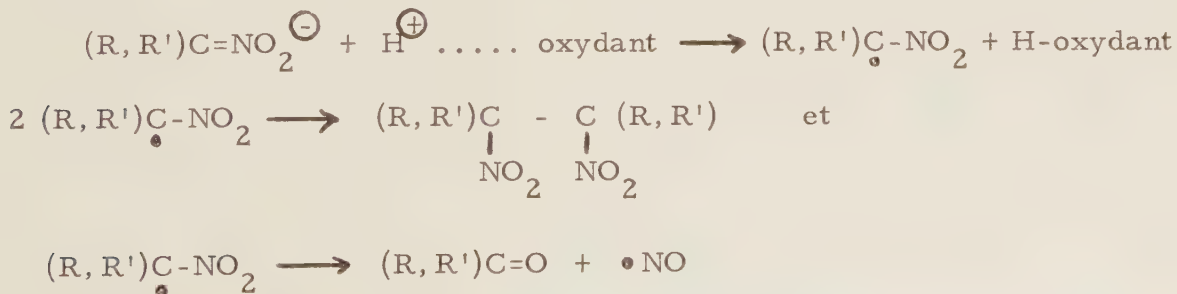
MECANISME ET RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Dans notre travail, nous avons effectué des oxydations par le permanganate de potassium, en présence d'un grand excès de sulfate de magnésium dont le rôle principal est de précipiter les ions hydroxyles en hydroxyde de magnésium, base faible insoluble. Il est toutefois faux de dire que l'oxydation a lieu en milieu neutre, car le pH devient proche ou égal à 7 qu'au cours de la réaction et à la fin, alors qu'au tout début, il est nettement alcalin.

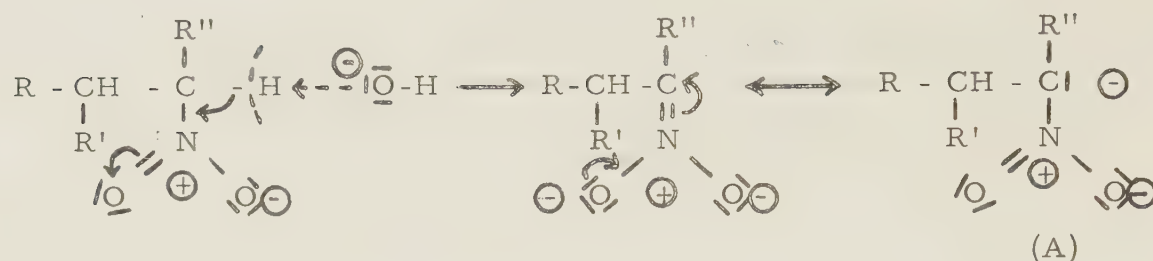
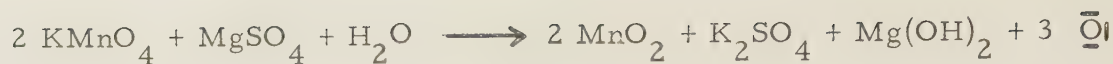
Globalement, nous avons la réaction suivante :



SHECHTER et KAPLAN (92) pensent que l'action des oxydants cationiques ou anioniques sur les sels de nitroalcanes implique le transfert d'un électron sur l'oxydant ; les radicaux nitroalcoyles qui en résultent peuvent soit se dimériser en dinitroalcane vicinal ou être convertis en composé carbonylé :

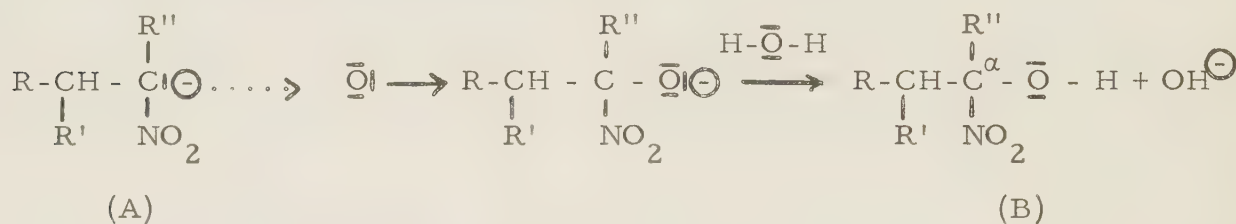


En fait, aucun mécanisme n'a été donné pour cette oxydation et nous proposons le suivant :

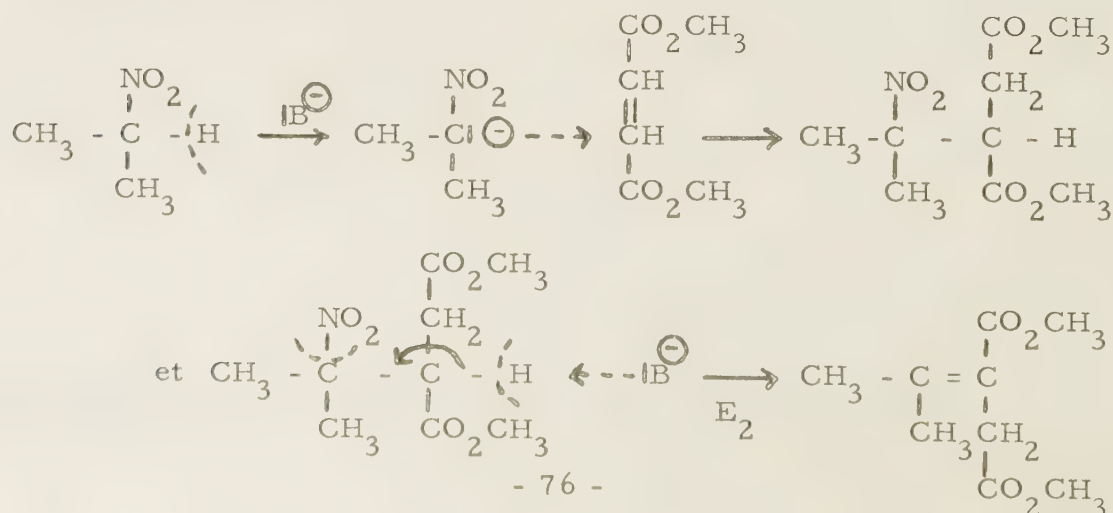


Quand $\text{R} = \text{Cl}_3\text{C}$, l'effet inducteur - I facilite la formation du carbanion (A) (Chapitre précédent, p. 60).

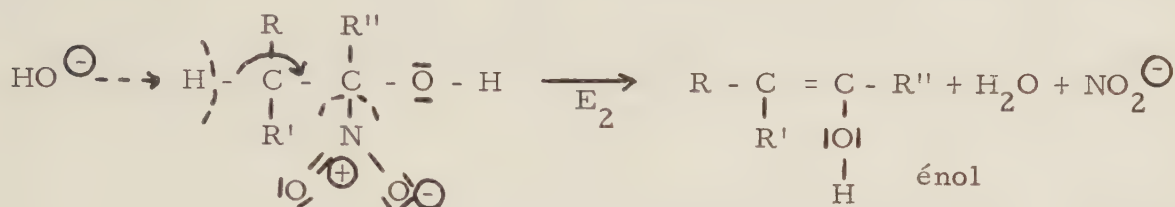
Nous allons admettre que le carbanion réagit au niveau du carbone polarisé négativement, l'oxydation se traduisant par la fixation des deux électrons du doublet par un atome d'oxygène :



Les groupes présentant un effet - M, telles les fonctions nitrées, sont plus difficiles à éliminer, car ils ont la faculté d'accepter un doublet supplémentaire sans rupture de leur liaison au carbone. Cette propriété se traduit par une labilisation des atomes d'hydrogène en α . L'élimination est par contre facile lorsqu'il n'y a plus d'hydrogène en α (33). Ainsi, quand on condense le nitro-2 propane sur le fumarate de méthyle en présence de diéthylamine, on forme non seulement du nitro-isopropylsuccinate de méthyle, mais encore du téraconate de méthyle :



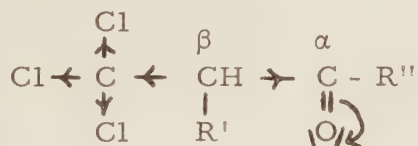
Or, le composé intermédiaire (B), que nous obtiendrions par oxydation, n'a plus d'hydrogène sur le carbone α , et l'élimination pourrait se produire (ce raisonnement est valable pour $R'' \neq H$ mais pour les nitroalcanes primaires $R'' = H$; nous supposons toutefois que le processus est le même) :



L'énol ainsi formé se cétonise pour donner le produit carbonylé attendu :

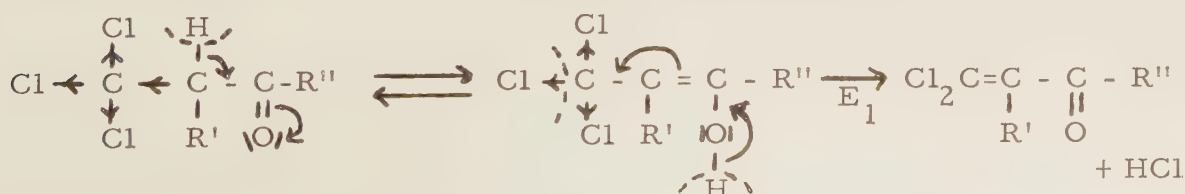


Nous avons soumis à cette oxydation différents nitroalcanes (voir Tableau IV) où R représente le radical trichlorométhyle. L'atome d'hydrogène, porté par le carbone β , est situé entre les groupements carbonyle et trichlorométhyle et, par conséquent, il se trouve sous l'influence des puissants effets mésomère - M et inducteur - I de ces fonctions :

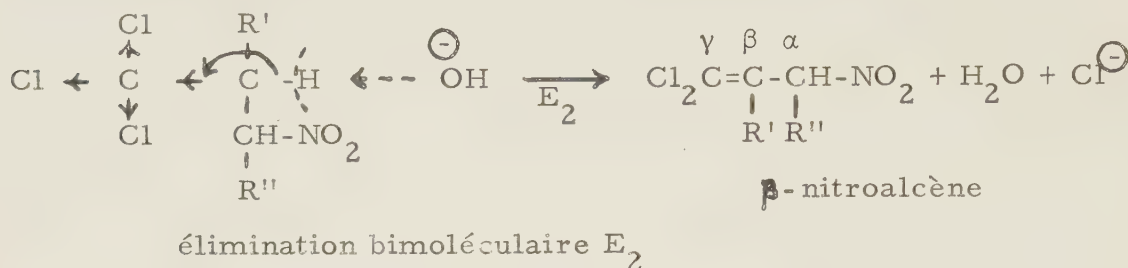


l'atome d'hydrogène est donc fortement labilisé.

D'ailleurs, nous n'avons jamais isolé les produits carbonylés saturés de ce type, mais les aldéhydes et la cétone α -éthyléniques provenant d'une déchlorhydratation immédiate et spontanée, qui ne semble pas mettre en jeu l'intervention d'une base ; l'élimination serait du type unimoléculaire (E_1) et, étant donné la très grande mobilité de l'atome d'hydrogène, se ferait en 1-4 selon le processus suivant :

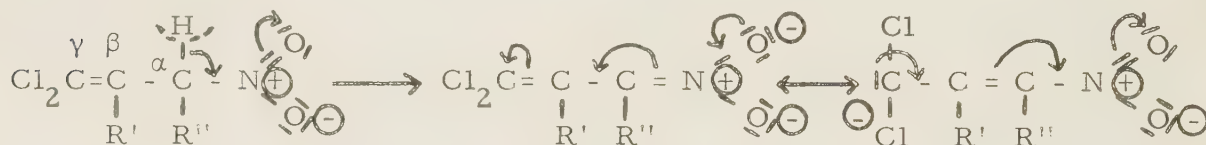


1 - Pour $R' = C_2H_5$ et $n-C_4H_9$, et $R'' = H$, nous avons isolé, à côté de l'aldéhyde, un produit secondaire provenant de la déchlorhydratation pure et simple du nitroalcane. Ce départ d'acide chlorhydrique a lieu durant la première phase de la réaction, c'est-à-dire lors du traitement par la base :



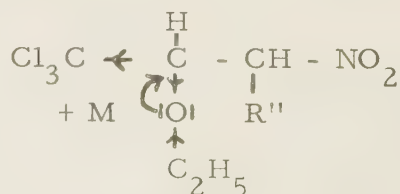
2 - Pour le trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 butane ($R' = C_2H_5$, $R'' = CH_3$) et le trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 butane ($R' = n-C_4H_9$, $R'' = CH_3$), nous n'avons pas obtenu les cétones correspondantes mais uniquement les nitroalcènes. Avec le second nitroalcane, l'expérience a montré que le rendement en nitroalcène croît quand on prolonge l'action de la base.

Malgré plusieurs tentatives, ces nitroalcènes n'ont pas pu être oxydés en composés carbonylés, et ce fait vient confirmer notre mécanisme en ce qui concerne la déchlorhydratation spontanée, qui interviendrait seulement après la phase oxydante et l'élimination de l'anion NO_2^- . Une explication possible de cet échec serait la stabilité de résonance de ces β -nitroalcènes :

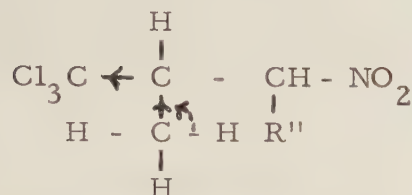


Cette stabilisation de résonance empêcherait la formation du carbanion sur le carbone α , et par conséquent, l'oxydation ; elle favoriserait, au contraire, la régénération du dérivé nitré.

3 - Quand $R'' = H$ ou CH_3 , pour $R' = -OC_2H_5$, l'action d'une base en solution aqueuse et vers 40° ne nous a jamais fourni de nitroalcène ; l'effet + M du groupement éthoxyle serait suffisant pour empêcher une attaque du proton par la base :



pour $R' = CH_3$, nous n'avons pas mis en évidence la formation de nitroalcène :

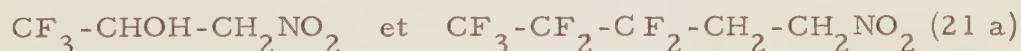


Remarque - Ces considérations sur l'influence du radical R' correspondent bien à celles que nous avons déjà faites dans le chapitre précédent (p. 62).

La structure conjuguée de ces aldéhydes et cétone α -éthyléniques a été confirmée par des études spectrales infra-rouges et ultra-violettes. D'après le tableau IV, qui résume les résultats de l'analyse ultra-violette des dinitro-2,4 phénylhydrazones, nous pouvons voir qu'un seul composé, l'éthoxy-3 dichloro-4,4 butène-3 one-2, se conduit de façon anormale ; toutefois, nous lui avons attribué la structure conjuguée d'une méthylcétone α -éthylénique (voir partie expérimentale).

Un brevet américain (95) revendique la préparation des dichloro-3,3 alcoyl-2 acroléines par oxydation des alcools allyliques correspondants par un bichromate ou l'acide nitrique. Seule la dichloro-3,3 méthyl-2 acroléine, partiellement décrit dans ce brevet, a fait l'objet d'autres études (96). Ces produits sont des liquides peu stables qui présentent des propriétés insecticides et herbicides (95).

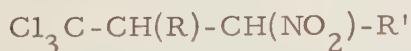
Il est intéressant de remarquer que les trichloro-1,1,1 éthoxy-2 nitro-3 propane et butane, soumis à la réaction de Nef, n'ont conduit qu'à des échecs, le composé nitré de départ étant régénéré par acidification. Des effets d'ordre électrostatique ou inductif empêcheraient cette réaction, des échecs ayant déjà été constatés pour les composés nitrofluorés suivants :



Avec le trichloro-1,1,1 butyl-2 nitro-3 butane, nous avons obtenu uniquement le nitroalcène (Rdt = 81,5 %).

CONCLUSION

L'oxydation par le permanganate de potassium des trichloro-1,1,1 nitro-3 alcanes, du type :



conduit aux produits carbonylés dichlorés α -éthyléniques, mais cette

réaction est concurrencée par la déchlorhydratation du nitroalcane de départ en β -nitroalcène non oxydable, dans ces conditions, en aldéhyde ou cétone.

L'importance de cette réaction secondaire semble dépendre du radical R et la déchlorhydratation est prépondérante quand R ne présente pas (ou peu) d'effet inducteur + I ou mésomère + M et quand le nitroalcane est par surcroît secondaire ($R' = CH_3$).

Tableau IV.

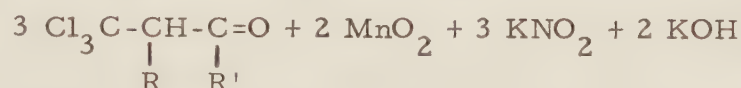
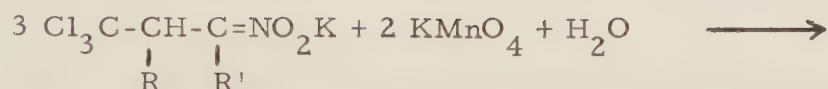
Nitroalcanes	Produits obtenus	Rdts	Spectres U. V. ⁽¹⁾	
			λ_{mp}	ϵ_{λ}
<u>Nitroalcanes primaires</u>				
$Cl_3C-\underset{\substack{ \\ OC_2H_5}}{CH}-CH_2NO_2$	$Cl_2C=C-\underset{\substack{ \\ OC_2H_5}}{C}\begin{matrix} H \\ // \\ O \end{matrix}$	23,5 % ($\rho=29,5$) ⁽²⁾	372	32.650
$Cl_3C-\underset{CH_3}{CH}-CH_2NO_2$	$Cl_2C=C-\underset{CH_3}{C}\begin{matrix} O \\ // \\ H \end{matrix}$	16 %	371,5	33.290
$Cl_3C-\underset{C_2H_5}{CH}-CH_2NO_2$	$Cl_2C=C-\underset{C_2H_5}{C}\begin{matrix} H \\ // \\ O \end{matrix}$	9 %	372,5	33.080
	$Cl_2C=C-\underset{C_2H_5}{CH_2}NO_2$	13 %		
$Cl_3C-\underset{C_4H_9}{CH}-CH_2NO_2$	$Cl_2C=C-\underset{C_4H_9}{C}\begin{matrix} H \\ // \\ O \end{matrix}$	35,5 %	374	33.060
	$Cl_2C=C-\underset{C_4H_9}{CH_2}NO_2$	10,5 %		
<u>Nitroalcanes secondaires</u>				
$Cl_3C-\underset{OC_2H_5}{CH}-\underset{NO_2}{CH}-CH_3$	$Cl_2C=C-\underset{OC_2H_5}{C}\begin{matrix} O \\ // \\ \end{matrix}CH_3$	23 %	360	22.790
$Cl_3C-\underset{C_2H_5}{CH}-\underset{NO_2}{CH}-CH_3$	$Cl_2C=C-\underset{C_2H_5}{CH}-\underset{NO_2}{CH}-CH_3$	40,5 %		
$Cl_3C-\underset{C_4H_9}{CH}-\underset{NO_2}{CH}-CH_3$	$Cl_2C=C-\underset{C_4H_9}{CH}-\underset{NO_2}{CH}-CH_3$			

(1) Spectres des dinitro-2,4 phénylhydrazones en solution alcoolique.

(2) ρ : rendement, compte-tenu du produit n'ayant pas réagi.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

Réaction générale :



Mode opératoire - Nous avons utilisé la méthode décrite par SHECHTER et WILLIAMS (91), mais en modifiant considérablement les dilutions.

Dans un ballon de 5 litres, muni d'une agitation centrale, d'une ampoule de coulée de 1 litre et d'une gaine thermométrique, nous agitons 0,05 mole de nitroalcane en présence d'un excès de potasse caustique en solution aqueuse, vers 40° et jusqu'à l'obtention du sel du composé nitré (environ 1 heure) : nous avons alors une solution jaune, limpide et bien souvent moussante. Puis nous ajoutons 250 ml d'une solution aqueuse de sulfate de magnésium et diluons avec 1 litre d'eau.

Le milieu réactionnel est alors refroidi extérieurement par un mélange glace-sel vers 0° + 5° et nous ajoutons, goutte à goutte, une solution diluée de permanganate de potassium. Pour oxyder les composés nitrés primaires, nous employons exactement la quantité théorique de permanganate (pour éviter le passage aux dérivés carboxylés), pour oxyder les secondaires, nous employons un faible excès de 7 %. L'addition terminée, nous maintenons l'agitation à température ambiante jusqu'à décoloration totale de l'oxydant. Au tout début de la coulée du permanganate, le milieu réactionnel est alcalin (pH ~ 9), au cours de la réaction et à la fin, il est à peu près neutre (pH = 6-7).

Les produits de la réaction sont ensuite hydrodistillés (environ 1 litre). Après extraction à l'éther et relargage par le chlorure de sodium,

les couches organiques sont séchées sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Les rendements obtenus sont faibles, mais nous avons opéré en solution nettement plus concentrée que ne l'ont fait SHECHTER et WILLIAMS. Nous avons également isolé, dans certains cas, les nitroalcènes qui ne sont pas oxydés.

I - OXYDATION DES NITROALCANES PRIMAIRES (R' = H).

1 - Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 propane (R = OC₂H₅).

Réactifs - Nitroalcane : 12 g (0,05 mole)
Potasse (dissous dans 1 l d'eau) : 8,4 g (0,15 mole)
Sulfate de magnésium (MgSO₄ · 7 H₂O) : 250 ml d'une sol. 2 M/l
Permanganate de potassium : 5,2 g (0,033 mole)
(dissous dans 1 l d'eau)

A la distillation, nous recueillons :

12 mm/Hg 1 - < 60° ; 0,2 g.

2 - 60-68° ; 2 g ; aldéhyde ; Rdt = 23,5 %.

(p = 29,5 %, compte-tenu du nitroalcane récupéré).

3 - 103° ; 2,4 g ; nitroalcane de départ.

Ethoxy-2 dichloro-3, 3 propène-2 al C₅H₆Cl₂O₂, P.M. = 169.

Liquide incolore, mobile, odeur agressive, Eb₁₂ = 60-62° ;
n_D²⁵ = 1,4822 ; d₄²⁵ = 1,2929 ; R.M. Calc. 36,30 ; Tr. 37,28.

Analyse C₅H₆Cl₂O₂ : Calc. % : C 35,53 H 3,57
Tr. : 35,67 3,34.

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone - C₁₁H₁₀Cl₂N₄O₅, P.M. = 349,13.

Nous avons employé le même mode opératoire pour toutes les dinitro-2, 4 phénylhydrazones que nous avons préparées.

On chauffe à reflux pendant quelques minutes, 1 g de dinitro-2, 4 phénylhydrazine (0,005 mole) avec 50 ml d'alcool éthylique 95° G.L. et 1 ml d'acide chlorhydrique commercial. On filtre à chaud sur 0,005 mole de produit carbonylé.

Dans ce cas, nous avons une précipitation abondante et instantanée.

Solide orange, $F = 185^\circ$ (benzène- bain de mercure).

Analyse $C_{11}H_{10}Cl_2N_4O_5$: Calc. % : C 37,83 H 2,88 N 16,04
Tr. : 37,79 3,06 16,14.

2 - Trichloro-1,1,1 méthyl-2 nitro-3 propane ($R = CH_3$)

Réactifs - Nitroalcane : 10,3 g (0,05 mole)
Potasse : 8,4 g (0,15 mole) dissous dans 1 l eau
Sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) : 250 ml d'une sol. 2M/l
Permanganate de potassium : 5,2 g (0,033 mole) dis. dans 1 l eau.

Nous obtenons : $Eb_{46} = 62-65^\circ$; 1,1 g ; Rdt = 16 %.

Méthyl-2 dichloro-3,3 propène-2 al $C_4H_4Cl_2O$, P.M. = 138,98.

Liquide incolore, mobile, odeur agressive, $Eb_{11} = 32-32,5^\circ$;
 $Eb_{36} = 57-58^\circ$; $Eb_{46} = 62-65^\circ$; $n_D^{25} = 1,4990$; $d_4^{25} = 1,3128$; R.M.
Calc. 29,95 ; Tr. 31,08.

KUNDIGER et coll. (95) donnent : $Eb_{20} = 45,5-46,5^\circ$;
 $Eb_{31} = 61-62^\circ$; $Eb_{50} = 65-66^\circ$; $n_D^{20} = 1,504$.

Analyse $C_4H_4Cl_2O$: Calc. % : C 34,56 H 2,90
Tr. : 34,42 2,75.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $C_{10}H_8Cl_2N_4O_4$, P.M. = 319,10.

Précipitation instantanée.

Solide orange, $F = 193^\circ$ (benzène ; bloc maquenne).

Analyse $C_{10}H_8Cl_2N_4O_4$: Calc. % : N 17,55 ; Tr. % : 17,72.

3 - Trichloro-1,1,1 éthyl-2 nitro-3 propane ($R = C_2H_5$)

Réactifs - Nitroalcane : 11 g (0,05 mole)
Potasse : 8,4 g (0,15 mole) dissous dans 1 l eau.
Sulfate de Magnésium ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) : 250 ml d'une sol. 2 M/l
Permanganate de potassium : 5,2 g (0,033 mole) dissous dans
1 l eau.

Nous recueillons à la distillation :

1 - 20 mm/Hg 54-60° : 0,7 g ; aldéhyde ; Rdt = 9 %

2 - 14 mm/Hg 89-92° : 1,2 g ; nitroalcène ; Rdt = 13 %.

Ethyl-2 dichloro-3,3 propène-2 al $C_5H_6Cl_2O$, P.M. = 153.

Liquide incolore, mobile, odeur agressive, $Eb_{18} = 53^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4908$; $d_4^{25} = 1,232$; R.M. Calc. 34,66 ; Tr. 35,94.

Analyse $C_5H_6Cl_2O$: Calc. % : C 39,24 H 3,94
Tr. : 39,66 3,90.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - $C_{11}H_{10}Cl_2N_4O_4$, P.M. = 333,13

Précipitation abondante et instantanée.

Solide orange clair, électrisé, $F = 161^\circ$ (alcool éthylique
95° G.L. - bain de mercure).

Analyse $C_{11}H_{10}Cl_2N_4O_4$: Calc. % : N 16,81 ; Tr. % : 16,78.

Dichloro-1,1 éthyl-2 nitro-3 propène-1 $C_5H_7Cl_2NO_2$, P.M. = 184,02.

Liquide incolore, $Eb_{18} = 100-102^\circ$; $n_D^{25} = 1,4798$; $d_4^{25} = 1,318$;
R.M. Calc. 40,48 ; Tr. 39,64.

Analyse $C_5H_7Cl_2NO_2$: Calc. % : C 32,63 H 3,83 N 7,61
Tr. : 32,94 3,75 7,45.

Le spectre infra-rouge de ce produit pur montre l'absence de
la bande caractéristique de la fonction carbonyle. En revanche, nous
y trouvons :

$1563-1550\text{ cm}^{-1}$, 1355, 741 (97) ; bandes très fortes du grou-
pement nitro $-CH_2NO_2$.

1460 cm^{-1} : bande très forte qu'il est intéressant de relever
comme étant le premier harmonique de l'absorption des atomes de chlore
dans les basses fréquences.

4 - Trichloro-1,1,1 butyl-2 nitro-3 propane ($R = n-C_4H_9$).

Réactifs - Nitroalcane : 12,4 g (0,05 mole)
Potasse : 8,4 g (0,15 mole) dissous dans 1 l eau
Sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) : 250 ml solution 2 M/l
Permanganate de potassium : 5,2 g (0,033 mole) dans 1 l eau.

A la distillation, nous obtenons :

1 - 19 mm/Hg : 84-91° ; 3,2 g ; aldéhyde ; Rdt = 35,5 %.

2 - 0,7 mm/Hg : 85° ; 1,1 g ; nitroalcène ; Rdt = 10,5 %.

Butyl-2 dichloro-3,3 propène-2 al $C_7H_{10}Cl_2O$, P.M. = 181,06.

Liquide légèrement jaune, odeur agressive ; $Eb_{14} = 77-80^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4870$; $d_4^{25} = 1,154$; R.M. Calc. 44,08 ; Tr. 45,12.

Analyse $C_7H_{10}Cl_2O$: Calc. % : C 46,43 H 5,56
Tr. : 46,44 5,52.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone $C_{13}H_{14}Cl_2N_4O_4$, P.M. = 361,18

La cristallisation se produit après avoir laissé la solution se refroidir lentement.

Cristaux très fins, orangés, F = 129° (alcool éthylique 95° G.L. - bain de mercure).

Analyse $C_{13}H_{14}Cl_2N_4O_4$: Calc. % : N 15,51 ; Tr. % : 15,49.

Dichloro-1,1 butyl-2 nitro-3 propène-1 $C_7H_{11}Cl_2NO_2$, P.M. = 212,07.

Liquide incolore, $Eb_{0,5} = 78-83^\circ$; $n_D^{25} = 1,4766$; $d_4^{25} = 1,233$;
R.M. Calc. 49,90 ; Tr. 48,54.

Analyse $C_7H_{11}Cl_2NO_2$: Calc. % : C 39,64 H 5,22
Tr. : 39,56 5,19.

Remarque - Nous avons opéré ici avec de l'eau distillée et, après réaction et hydrodistillation, nous avons recherché et caractérisé l'anion nitrite dans la phase aqueuse restante.

1° - Test commun aux anions nitrites et nitrates.

On mélange un peu de la solution avec un excès de soude et on ajoute très peu de poudre d'aluminium ; il se produit un dégagement très net d'ammoniac que l'on reconnaît à l'odeur et que l'on met en évidence avec un papier au jaune brillant.

2° - Réactions spéciales à l'anion nitrite :

a) à la solution légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, nous ajoutons un peu de solution d'iodure de potassium ; dans ces conditions, seul l'anion nitrite oxyde les iodures. Nous obtenons une coloration brune et il est facile de rassembler l'iode libéré dans le tétrachlorure de carbone par exemple.

b) formation de colorant azoïque : à 1 ml d'une solution acétique d' α -naphtylamine et d'acide naphtylaminosulfonique α -1, 5, nous ajoutons à froid quelques gouttes de la phase aqueuse : il se produit de suite une coloration rouge carmin intense.

II - OXYDATION DES NITROALCANES SECONDAIRES ($R' = CH_3$).

1 - Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butane ($R = -OC_2H_5$).

Réactifs - Nitroalcane : 12, 5 g (0, 05 mole)
 Potasse : 8, 4 g (0, 15 mole) dissous dans 1 l d'eau
 Sulfate de magnésium ($MgSO_4, 7 H_2O$) : 250 ml d'une sol. 2 M/l
 Permanganate de potassium : 5, 6 g (0, 0353 mole) dissous dans 1 l d'eau.

Nous obtenons : $Eb_{12} = 80-85^\circ$; 2, 1 g ; Rdt = 23 %.

Ethoxy-3 dichloro-4, 4 butène-3 one-2 $C_6H_8Cl_2O_2$, P.M. = 183, 03.

Liquide légèrement jaune, mobile, odeur agressive ; $Eb_{10} = 74-77^\circ$; $n_D^{25} = 1, 4760$; $d_4^{25} = 1, 248$; R.M. Calc. 40, 92 ; Tr. 41, 36.

Analyse $C_6H_8Cl_2O_2$:	Calc. % :	C	39, 37	H	4, 40
	Tr.	:	38, 84		4, 58.

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone $C_{12}H_{12}Cl_2N_4O_5$, P.M. = 363, 16.

Après avoir filtré à chaud la solution de chlorhydrate de dinitro-2, 4 phénylhydrazine sur le composé carbonylé, on chauffe à reflux, pendant environ 15 mn ; on refroidit au réfrigérateur et la cristallisation se produit.

Solide orangé, $F = 129^\circ$ (alcool éthylique 95° G. L. - bain de mercure).

Analyse $C_{12}H_{12}Cl_2N_4O_5$:	Calc. % :	C	39, 68	H	3, 33	N	15, 42
	Tr.	:	39, 72		3, 50		15, 52.

Test caractéristique d'une méthylcétone -

Dans un poudrier émeri, nous mettons 50 ml de soude environ normale et quelques gouttes de cétone préparée ci-dessus. On laisse reposer pendant 5 minutes, le poudrier étant bouché, puis on ajoute 25 ml

d'une solution d'iode environ N/10 et l'on bouche. Il se produit une abondante précipitation jaune d'iodoforme.

2 - Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 butane ($R = C_2H_5$).

Réactifs - Nitroalcane : 11,7 g (0,05 mole)
Potasse : 8,4 g (0,15 mole) dissous dans 1 l d'eau.
Sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) : 250 ml d'une sol. 2M/l.
Permanganate de potassium : 5,6 g (0,0353 mole) dissous dans 1 litre d'eau

La coloration du permanganate subsiste encore légèrement à la fin de la réaction. A la distillation, nous recueillons :

22 mm/Hg 1 - $\angle 104^\circ$: 0,4 g
2 - $104 - 110^\circ$; 4 g ; nitroalcène ; Rdt = 40,5 %.

Dichloro-1, 1 éthyl-2 nitro-3 butène-1 $C_6H_9Cl_2NO_2$, P.M. = 198,05.

Liquide incolore, mobile, $Eb_{1,5} = 70^\circ$; $Eb_2 = 80^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4762$; $d_4^{25} = 1,277$; R.M. Calc. 45,00 ; Tr. 43,75.

Analyse $C_6H_9Cl_2NO_2$: Calc. % : C 36,38 H 4,58 N 7,07
Tr. : 36,67 4,61 6,81.

Le spectre infra-rouge de ce produit pur montre l'absence de la bande correspondant au groupement carbonyle. Nous relevons :
 1550 cm^{-1} , 1350 : bandes très fortes de la fonction nitrée $>CHNO_2$.
 1462 cm^{-1} : bande forte correspondant au premier harmonique de l'absorption des atomes de chlore.

Nota - Le chlorhydrate de dinitro-2,4 phénylhydrazine sur la fraction 1 - ne donne pas de phénylhydrazone.

3 - Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 butane ($R = n-C_4H_9$).

Réactifs - Nitroalcane : 13,1 g (0,05 mole)
Potasse : 8,4 g (0,15 mole) dissous dans 1 l eau
Sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7 H_2O$) : 250 ml d'une solution 2 moles /litre.
Permanganate de potassium : 5,6 g (0,0353 mole) dissous dans 1 litre d'eau.

Après la coulée du permanganate et en laissant le mélange sous agitation pendant au moins 24 heures, nous avons toujours une coloration légèrement violette. Comme précédemment, nous n'avons pas pu mettre en évidence de composé carbonylé, soit par l'analyse des fractions de tête, soit par la formation d'une dinitro-2,4 phénylhydrazone. Nous avons obtenu le nitroalcène avec des rendements variables suivant les conditions d'attaque de la potasse (temps, température et également concentration ; Rdt $\sim$ 50 % selon le mode opératoire général décrit).

Dichloro-1,1 butyl-2 nitro-3 butène-1 $C_8H_{13}Cl_2NO_2$, P.M. = 226,09

Liquide incolore, $Eb_{1,8} = 99-100,5^\circ$; $Eb_{16} = 122-125^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4740$; $d_4^{25} = 1,195$; R.M. Calc. 54,43 ; Tr. 53,17.

Analyse $C_8H_{13}Cl_2NO_2$: Calc. % : C 42,49 H 5,79 N 6,19
 Tr. : 42,83 5,81 5,91.

Remarque - Pour les produits carbonylés, les réfractions moléculaires trouvées sont nettement supérieures à celles calculées ; la conjugaison du carbonyle avec la double liaison provoque une exaltation. Pour les nitroalcènes, il est curieux de constater que les réfractions moléculaires trouvées sont cette fois-ci inférieures à celles calculées.

ANALYSES SPECTRALES

1 - Etude spectrographique infra-rouge de l'éthoxy-, éthyl- et n-butyl-2 dichloro-3,3 propène-2 al et de l'éthoxy-3 dichloro-4,4 butène-3 one-2, purs. (Spectres n° 4, A, B, C, D, p. 136 - 138).

a) Domaine 2860 - 2720 cm^{-1}

A : 2720 très faible, 2860 moyenne ; B : 2740 très faible, 2860 faible ;
 C : 2730 très faible ; 2860 moyenne.

Bandes dues à la vibration de la valence C-H dans le groupement
 $-C \begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow O \end{smallmatrix}$.

b) Domaine 1700 - 1690 cm^{-1}

A : 1690 très forte ; B : 1690 très forte ; C : 1695 très forte ; D : 1700 très forte.

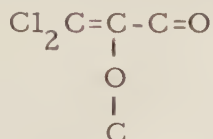
Bandes dues aux vibrations de C=O dans les composés carbonylés α -éthyléniques (déplacement vers les basses fréquences).

c) Domaine 1585 - 1550 cm⁻¹

A : 1575 forte ; B : 1585 très forte ; C 1585 très forte ; D : 1550 très forte.

Vibrations de la valence Cl₂C=C conjuguée avec le carbonyle :

Cl₂C=C-C=O. Pour A et D, il y a, non seulement, cette conjugaison, mais la double liaison éthylénique porte une fonction éther-oxyde ce qui pourrait expliquer un plus grand déplacement vers les basses fréquences :



d) Domaine 1480 - 1460 cm⁻¹

A : 1475 moyenne ; B : 1460 moyenne ; C : 1470 forte ; D : 1480 moyenne.

Premier harmonique de l'absorption des atomes de chlore dans les basses fréquences.

e) D : 1355 très forte bande due à la déformation symétrique de CH₃ dans l'enchaînement -CO-CH₃.

f) Domaine 1260 - 1030 cm⁻¹

A : 1040 et 1260 ; D : 1030 et 1255.

Deux bandes très fortes, larges, et par conséquent difficiles à localiser exactement, dues à la fonction éther-oxyde ; celle située vers les grandes fréquences est caractéristique de l'enchaînement -C=C-O-C-, éther-oxyde vinylique.

2 - Etude spectrographique infra-rouge des dinitro-2,4 phénylhydrazones de l'éthoxy-2 dichloro-3,3 propène-2 al et de l'éthoxy-3 dichloro-4,4 butène-3 one-2 , en dispersion dans le bromure de potassium (97).

(Spectres n° 5 : A, B ; p.138 - 140).

a) Domaine 3280 - 3220 cm⁻¹

A : 3220 moyenne ; B : 3280 moyenne.

Cette bande correspond à la valence N-H et sert à caractériser l'aldéhyde d'une part, et la cétone d'autre part.

b) Domaine 3070 - 2880 cm⁻¹

A : 2900 faible ; B : 2880 et 2950 faibles.

Bandes dues à la valence C-H aliphatique.

A : 3050 très faible ; B : 3070 faible.

Vibrations de la valence C-H dans le noyau phényle.

c) Domaine 1625 - 1500 cm^{-1}

A : 1500 très forte ; 1550 forte ; 1600 et 1614 doublet.

B : 1510, 1590, 1625 très fortes.

Absorptions dues aux vibrations planes de valence du squelette C=C du noyau phényle. Les vibrations des valences C=N et C=C aliphatique renforcent peut-être la bande normale C=C vers 1600 cm^{-1} , ce qui expliquerait la forte intensité de l'absorption, qui est faible dans les composés aromatiques.

La bande, située à 1500 cm^{-1} pour A, et à 1510 cm^{-1} pour B, possède un épaulement car nous nous trouvons dans la région d'absorption du groupe nitro.

d) Domaine 1340 - 1260 cm^{-1}

A : 1308 faible ; 1325 très forte et large ; B : 1285, 1310, 1334 très fortes.

Vibrations de la valence C-NO₂ et des liaisons hydrogène.

A : 1263 très forte ; B : 1260 très forte : Ether-oxyde vinylique -C=C-O-C-

e) Domaine 1220 - 1050 cm^{-1}

A : 1059 moyenne, 1099 très forte, 1130 très forte, 1220 forte

B : 1059 moyenne, 1096 très forte, 1137 très forte, 1220 forte.

Quatre bandes caractéristiques de la trisubstitution 1,2,4 du noyau phényle.

f) Domaine 1040 - 1020 cm^{-1}

A : 1040 très forte ; B : 1021 très forte.

Fonction éther-oxyde.

g) A : 743 forte ; B : 743 forte. Cette absorption serait due aux groupes nitro.

3 - Etude spectrographique ultra-violette des dinitro-2,4 phénylhydrazones en solution dans l'alcool absolu (98) (Spectres p. 93-95).

Les spectres U.V. considérés ici nous donnent la transmission de la solution : I ; I_0 étant la transmission du solvant pur. L'application de la loi de Lambert-Beer nous permet de calculer le coefficient d'extinction molaire ϵ des différentes dinitro-2,4 phénylhydrazones :

$$\log I_0/I = \epsilon c l = D \quad \text{densité optique}$$

avec $l = 1 \text{ cm}$ (épaisseur de la cuve)

c = concentration exprimée en molécule-gramme/l.

Spectres	Absorption maximale $\lambda \text{ m}\mu$	I_0/I	c moléc.g/l	ϵ_λ
N° 1	372 m μ	100/25	$1,844.10^{-5}$	$\epsilon_{372 \text{ m}\mu} = 32.650$
N° 2	371,5 m μ	101/17,5	$2,287.10^{-5}$	$\epsilon_{371,5 \text{ m}\mu} = 33.290$
N° 3	372,5 m μ	100/18	$2,251.10^{-5}$	$\epsilon_{372,5 \text{ m}\mu} = 33.080$
N° 4	374 m μ	100/16,5	$2,367.10^{-5}$	$\epsilon_{374 \text{ m}\mu} = 33.060$
N° 5	360 m μ	101/30	$2,313.10^{-5}$	$\epsilon_{360 \text{ m}\mu} = 22.790$

Nous avons également fait le spectre U.V. de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'éthoxy-3 dichloro-4,4 butène-3 one-2 en solution dans le chloroforme (97, 98) :

Spectre	Absorption maximale $\lambda \text{ m}\mu$	I_0/I	c moléc.g/l	ϵ_λ
N° 6	365 m μ	100/29,5	$2,313.10^{-5}$	$\epsilon_{365 \text{ m}\mu} = 22.920$

Les quatre premiers spectres correspondent bien à des dinitro-2,4 phénylhydrazones d'aldéhydes α -éthyléniques (98), car l'on sait que :

1) Les dinitro-2,4 phénylhydrazones des cétones et aldéhydes simples (en général jaune) , en solution alcoolique, ont un maximum d'absorption vers 3600 Å et un coefficient d'extinction molaire $\epsilon \sim 20.000$.

2) Les dinitro-2,4 phénylhydrazones des composés carbonylés α -éthyléniques (en général orange ou rouge), en solution alcoolique, présentent un maximum d'absorption vers 3800 Å , et ont un coefficient d'extinction molaire $\epsilon \sim 30.000$.

Le spectre N° 5 (dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'éthoxy-3 dichloro-4,4 butène-3 one-2) se comporte donc comme celui d'une dinitro-2,4 phénylhydrazone de composé carbonylé saturé. Le spectre N° 6 (même produit), effectué en solution chloroformique, apporte peu de changement et confirme cette exception.

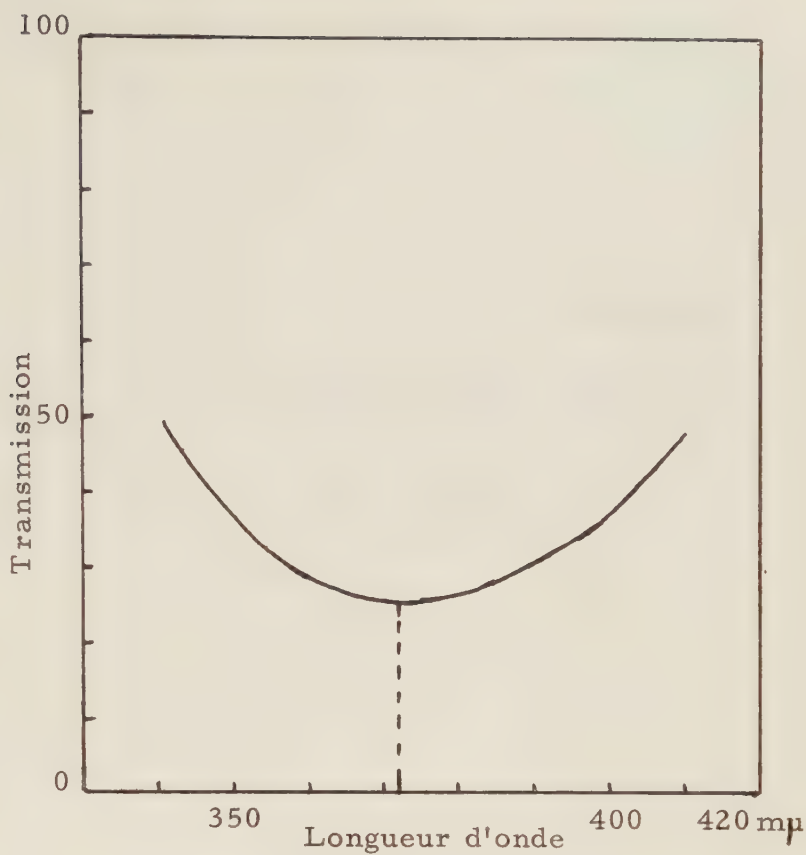
Pourtant, le produit carbonylé correspondant a donné une analyse centésimale satisfaisante, son spectre infra-rouge montre une conjugaison C=C-C=O et une fonction méthylcétone d'ailleurs confirmée par voie chimique.(Notons cependant l'exaltation très faible de sa réfraction moléculaire).

Sa dinitro-2,4 phénylhydrazone est orange, présente une analyse excellente, son spectre infra-rouge montre une bande de valence N-H et une absorption très forte correspondant à un éther-oxyde vinylique, ce qui exclut la cyclisation possible en pyrazoline.

La structure attribuée à ce produit semble donc exacte, seul le spectre ultra-violet ayant un comportement anormal.

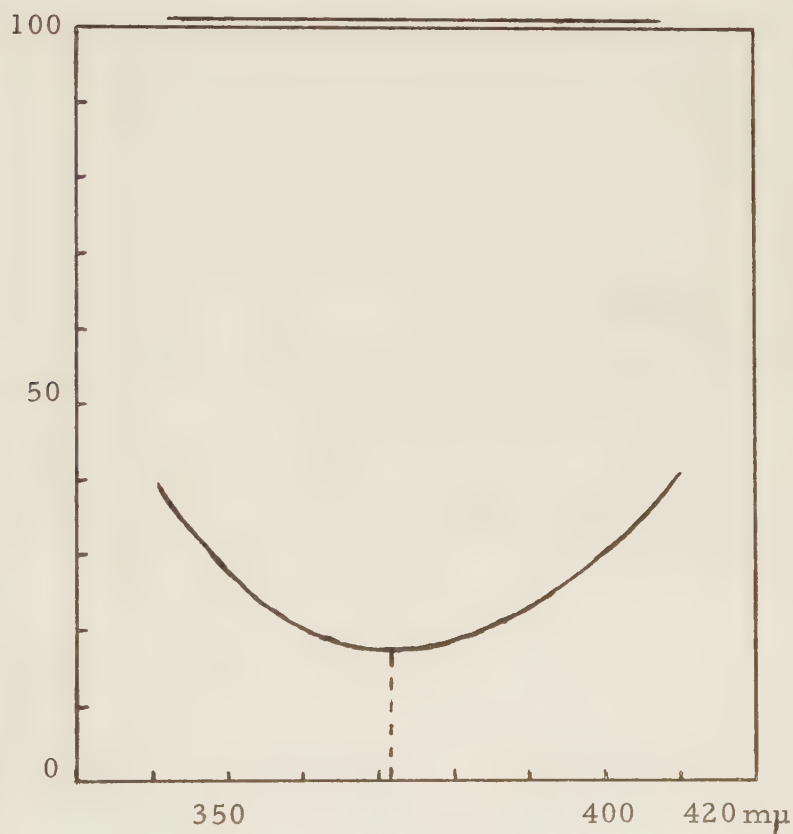
Spectre U. V. N° 1

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone
de l'éthoxy-2 dichloro-3, 3
propène-2 al.
(en solution dans l'alcool
éthylque absolu).



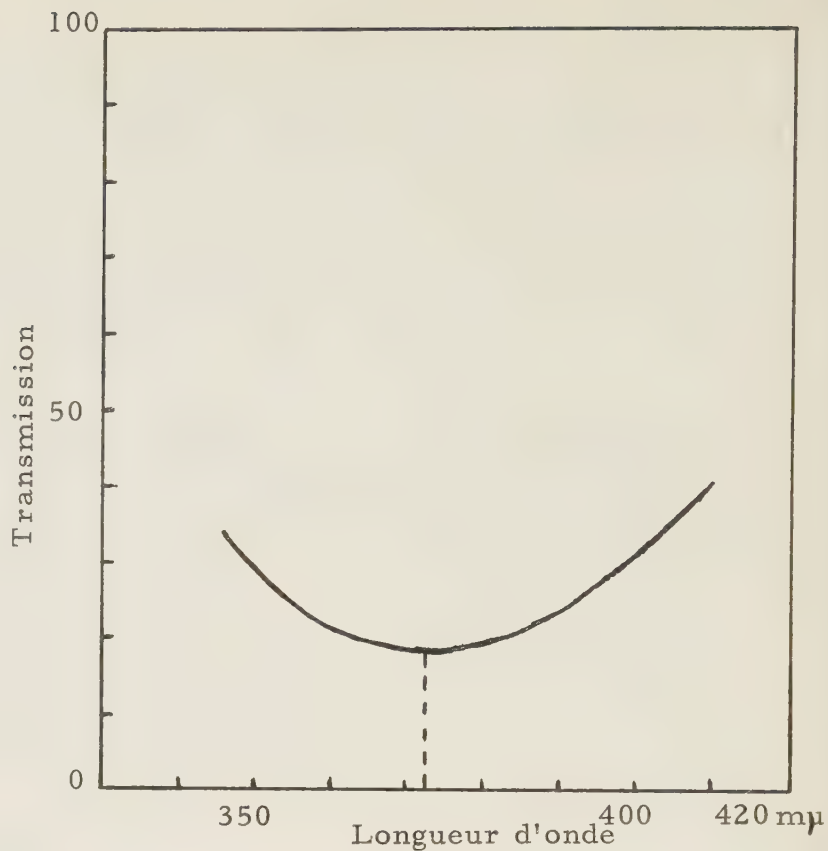
Spectre U. V. N° 2

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone
du méthyl-2 dichloro-3, 3
propène-2 al.
(en solution dans l'alcool
éthylque absolu).



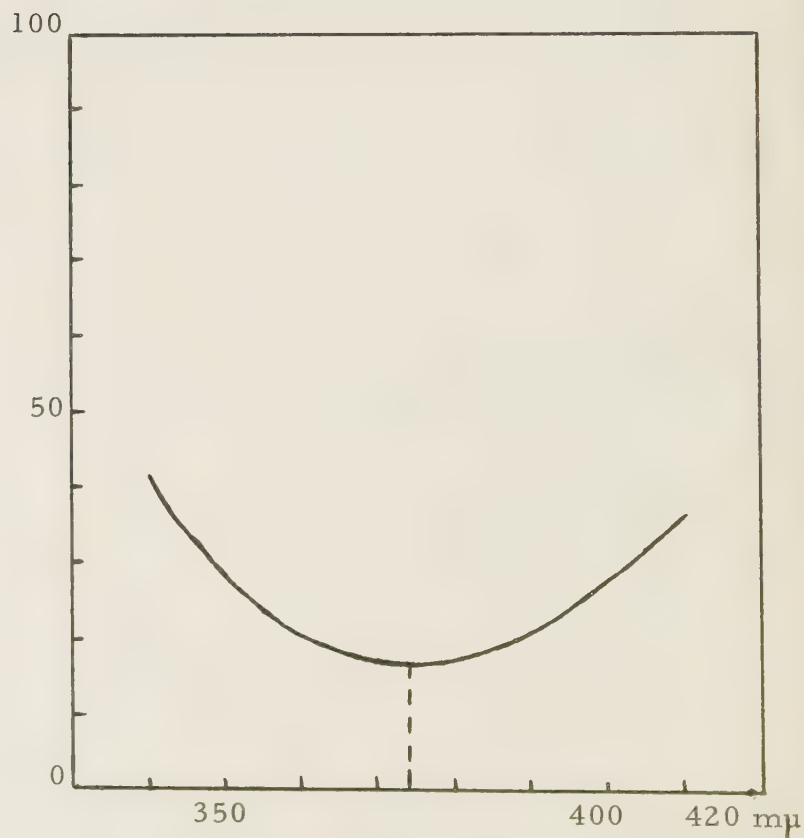
Spectre U.V. N° 3

Dinitro-2,4 phénylhydrazone
de l'éthyl-2 dichloro-3,3
propène-2 al.
(en solution dans l'alcool
éthylique absolu).



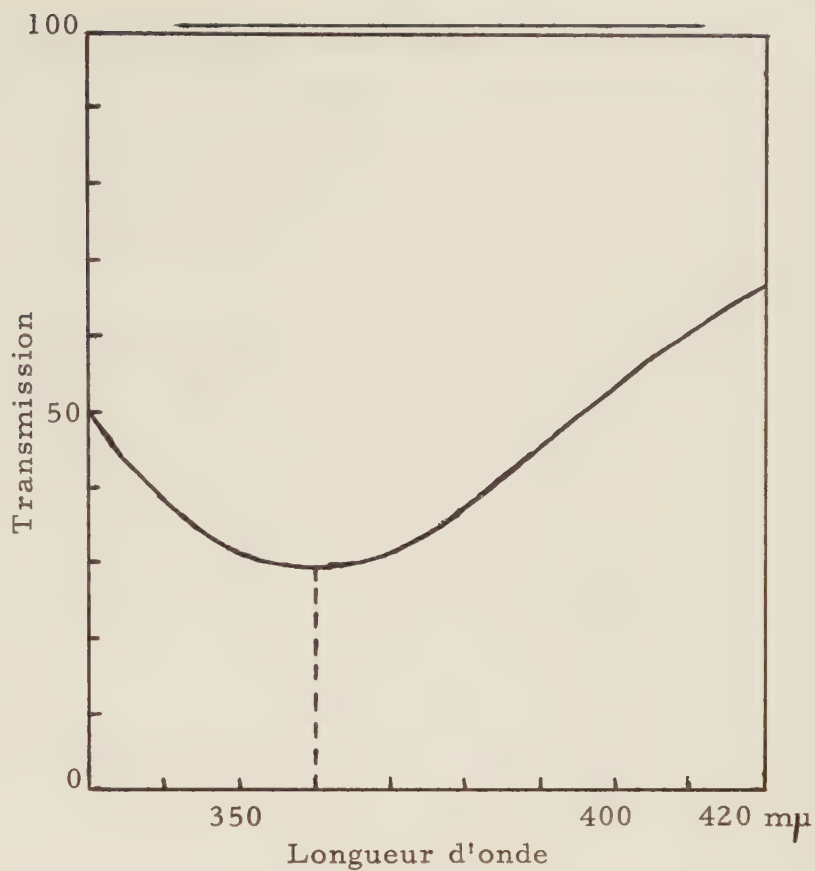
Spectre U.V. N° 4

Dinitro-2,4 phénylhydrazone
du n-butyl-2 dichloro-3,3
propène-2 al.
(en solution dans l'alcool
éthylique absolu).



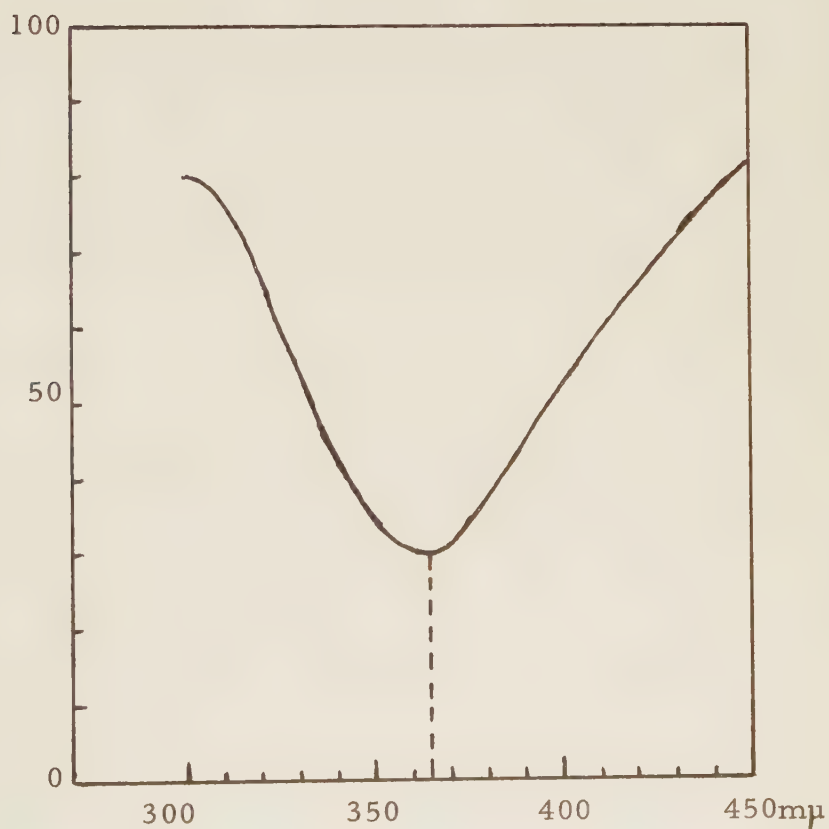
Spectre U. V. N° 5

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone
de l'éthoxy-3 dichloro-4, 4
butène-3 one-2.
(en solution dans l'alcool
éthylque absolu).



Spectre U. V. N° 6

Dinitro-2, 4 phénylhydrazone
de l'éthoxy-3 dichloro-4, 4
butène-3 one-2.
(en solution dans le
chloroforme).



CHAPITRE III.

HYDROLYSE ACIDE DE QUELQUES TRICHLORO-1, 1, 1 NITRO-3 ALCANES PRIMAIRES .

A - PARTIE THEORIQUE.

BIBLIOGRAPHIE

MEYER et WURSTER (99) obtenaient pour la première fois de l'acide acétique en hydrolysant le nitroéthane au moyen d'acide sulfurique concentré. Depuis, cette réaction a été appliquée à de très nombreux nitroalcanes primaires, LIPPINCOTT et HASS (100), et HASS et RILEY (101) en ont fait une bibliographie étendue. Citons également les travaux récents de PEREKALIN et SOPOVA (102) et ceux de COLONGE et POUCHOL (103) qui synthétisèrent de nombreux acides succiniques substitués à partir d'esters γ -nitrés primaires.

Mécanisme

L'hydrolyse acide et la réaction de Nef semblent avoir les mêmes acides nitroniques intermédiaires. KAMLET et coll. (104) constatèrent même l'apparition d'une couleur bleue transitoire dans de nombreux cas.

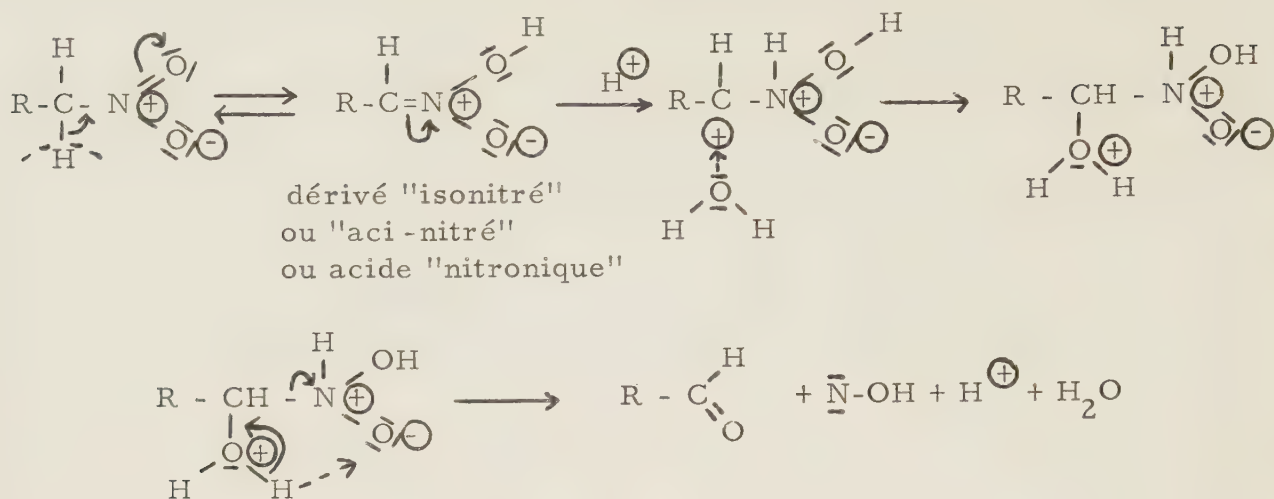
La réaction globale s'écrit :



Plusieurs mécanismes ont été proposés pour cette hydrolyse acide.

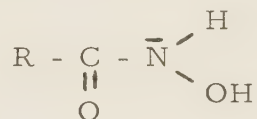
Tout d'abord le processus serait identique à celui de la réaction de Nef donné par Van TAMELEN et THIEDE (87) : évolution de l'acide nitronique

en aldéhyde et acide hyponitrique (sous forme d'amène) :

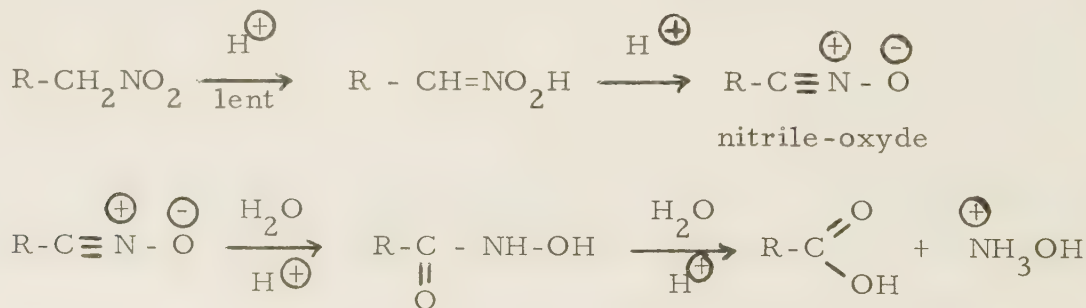


Puis l'aldéhyde réduirait N^--OH en hydroxylamine et s'oxyderait ainsi en acide.

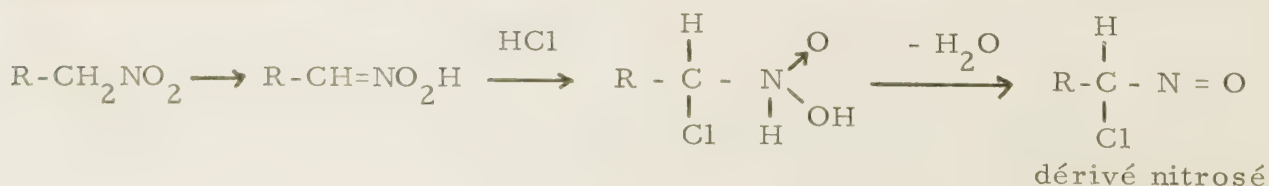
Mais, ce mécanisme n'explique pas véritablement la réaction d'hydrolyse acide car il ne mentionne pas la formation d'acide hydroxamique :

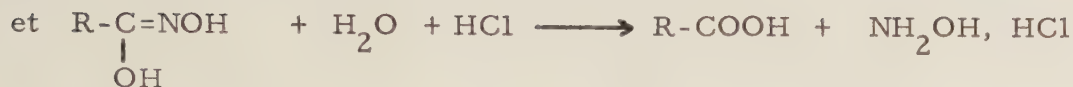
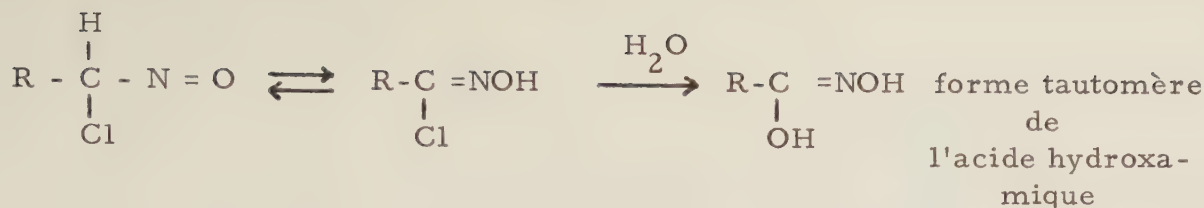


En effet, BAMBERGER et RUST (105) isolèrent de très petites quantités d'acides hydroxamiques ; quant à LIPPINCOTT et HASS (100), en chauffant le nitropropane en présence d'acide sulfurique concentré avec le minimum d'eau pour éviter l'hydrolyse, ils obtinrent un rendement de 44 % en acide hydroxamique correspondant. NOLAND et coll. (89) proposent un processus comportant le passage par l'acide hydroxamique :

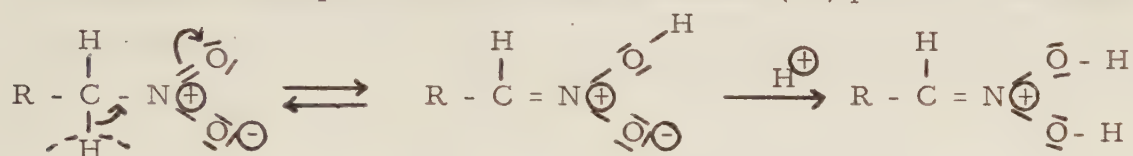


Dès 1932, NENITZESCU et ISACESCU (106) avaient donné les réactions suivantes :

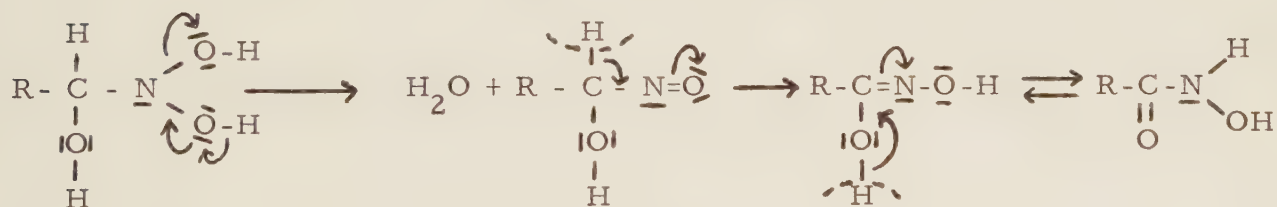
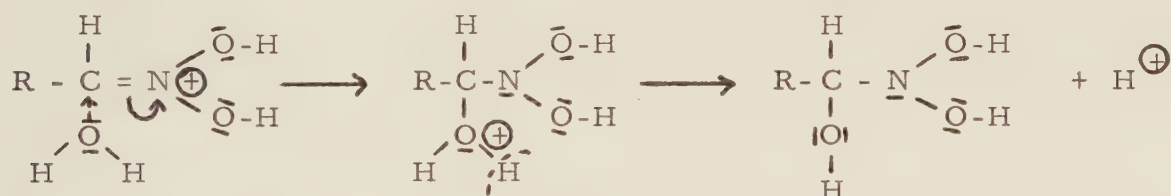




S'appuyant sur ces résultats, POUCHOL (66) propose un mécanisme mais ne mentionne pas la formation d'un pseudo-nitrole, c'est-à-dire le composé α -hydroxynitrosé qui correspondrait au dérivé α -chloronitrosé de NENITZESCU et ISACESCU. D'ailleurs KAMLET et coll. (104), dans une publication récente, propose cet intermédiaire. Le mécanisme serait donc tout d'abord identique à celui de HAWTHORNE (87) pour la réaction de Nef :



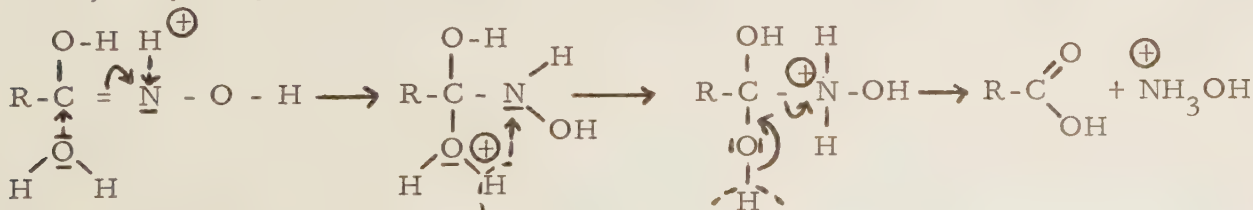
Puis attaque nucléophile de l'eau sur le carbone attaché à l'azote qui est déficitaire en électrons :



dérivé α -hydroxy-
nitrosé

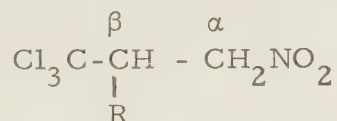
acide
hydroxamique

et il y a hydrolyse de l'acide hydroxamique :



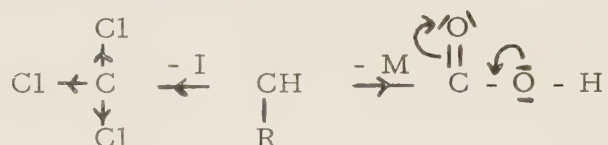
Résultats

Nous avons soumis à l'hydrolyse acide quelques nitroalcanes primaires β -trichlorométhylés de formule générale :

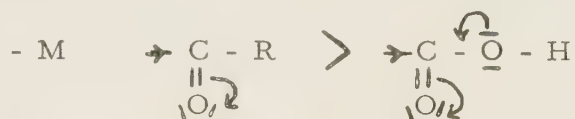


D'après les résultats rassemblés dans le tableau V, nous avons obtenu, soit l'acide saturé, soit l'acide éthylénique, suivant la nature du radical R.

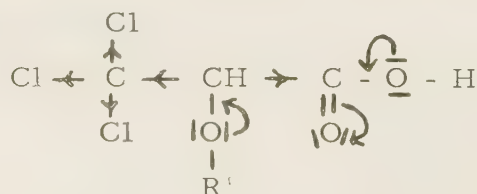
Le carbone β est situé entre les groupements trichlorométhyle et carboxylique et il en subit les effets - I et - M :



L'atome d'hydrogène porté par ce carbone β est donc labilisé, mais il l'est moins que dans les composés carbonylés correspondants (chapitre précédent) où la déchlorhydratation est immédiate et spontanée ; ceci est d'ailleurs en accord avec l'importance des effets mésomères des deux groupements :



La déchlorhydratation spontanée se produit si le radical R ne s'y oppose pas ; ainsi, elle n'a pas lieu pour $\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$ et OH (résultats à rapprocher de ceux obtenus p. 78) :



Pour $\text{R} = \text{CH}_3$, nous avons eu dégradation du produit avec déchlorhydratation.

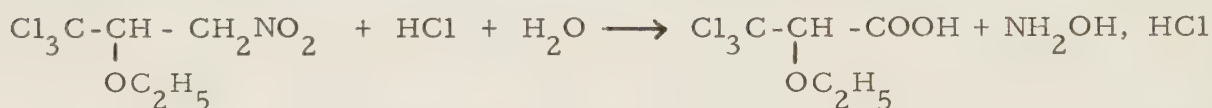
Tableau V.

Nitroalcanes primaires	Acides	Rdts
$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	64 %
$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	52,5 %
$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{NO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	79,5 %
$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$	25 %
$\begin{array}{c} \text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	non isolé

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire général - Le nitroalcane est chauffé à reflux et sous agitation avec un grand excès d'acide chlorhydrique à 20 %. On obtient une solution homogène après plusieurs heures de chauffage. On neutralise partiellement la solution par de la soude et on extrait cinq fois par 100 ml d'éther. La phase étherée est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le solvant, l'acide cristallise sinon on le distille sous pression réduite.

1 - Hydrolyse du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 propane.



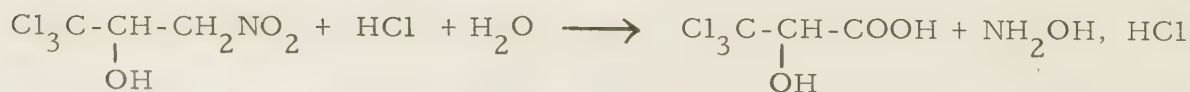
Trichloro-3, 3, 3 éthoxy-2 propanoïque $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$.

Réactifs - Nitroalcane : 12 g (0,05 mole)
Acide chlorhydrique à 20 % : 800 ml

Après 13 heures de chauffage, on neutralise partiellement par 100 ml de soude concentrée. Après traitement, on distille le résidu : $\text{Eb}_2 = 115-119^\circ$; 7 g ; Rdt = 64 % ; $n_D^{25} = 1,4778$; $d_4^{25} = 1,449$.

Les constantes physiques correspondent à celles du produit d'oxydation du trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 propanol-3 par l'anhydride chromique (p.35).

2 - Hydrolyse du trichloro-1, 1, 1 nitro-3 propanol-2.



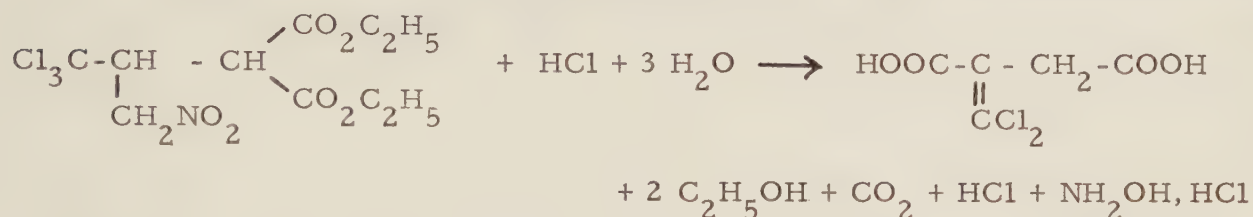
Trichloro-3, 3, 3 hydroxy-2 propanoïque $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$.

Réactifs - Nitroalcane : 21 g (0,1 mole)
Acide chlorhydrique à 20 % : 800 ml

Après 14 heures de chauffage et addition de 100 ml de soude concentrée, on traite de la façon habituelle. L'éther chassé, il reste un solide brun clair que l'on recristallise dans l'éther de pétrole 60-70° ; 10 g ; Rdt = 52,5 %.

Ce solide blanc, F = 119-120° (éther de pétrole 60-70° - bain de mercure) est l'acide β-trichlorolactique bien connu.

3 - Hydrolyse du (trichlorométhyl-2₁ nitro-2₂ éthyl)-2 propanedioate d'éthyle



Réactifs - Ester γ-nitré : 20 g (0,057 mole)
Acide chlorhydrique à 20 % : 1100 ml

Après un chauffage de 10 heures, on ajoute 140 ml de soude concentrée et on traite de la façon habituelle. L'éther chassé, il reste un solide jaunâtre qui est lavé à l'éther de pétrole 60-70° ; 9 g ; Rdt = 79,5 %.

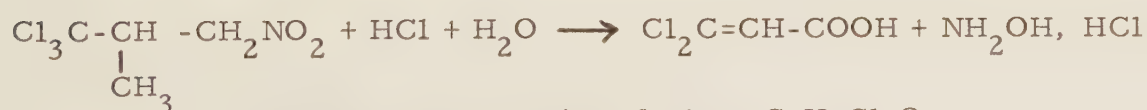
Acide α-dichlorométhylène succinique C₅H₄Cl₂O₄, P.M. = 198,99.

Cristaux blancs, F = 151-152° (benzène - bain de mercure).

Dosage acidimétrique par la soude N/10, en solution aqueuse et en présence de phénolphthaléine : poids moléculaire trouvé : 204 (Calc. 199).

Analyse C₅H₄Cl₂O₄ : Calc. % : C 30,17 H 2,02 O 32,16
Tr. : 30,69 2,09 31,63.

4 - Hydrolyse du trichloro-1,1,1 méthyl-2 nitro-3 propane.



Dichloro-3,3 propène-2 oïque C₃H₂Cl₂O₂.

Réactifs - Nitroalcane : 35 g (0,169 mole)
Acide chlorhydrique à 20 % : 400 ml

On chauffe à reflux pendant 21 heures et on ajoute 50 ml de soude concentrée. Après traitement, on reprend le résidu liquide par 100 ml d'une solution à 10 % de carbonate de sodium ; on extrait à l'éther de façon à

éliminer toute substance organique non acide. La solution aqueuse est alors traitée par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH = 1 ; une huile décante, on l'extrait à l'éther. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, chasse le solvant et distille :

14 mm/Hg 1 - 106-115° ; liquide incolore qui cristallise
immédiatement ; poids : 4 g.

2 - 115-125° : 5 g

La 2ème fraction , refroidie par un mélange glace-sel, cristallise partiellement. Après séparation, nous avons au total :

liquide : 3 g ; solide : 6 g.

Le solide, recristallisé dans l'éther de pétrole 60-70° a été identifié comme étant l'acide dichloro-3,3 acrylique : F = 77° (bain de mercure), en accord avec litt. (107) ; Rdt = 25 %.

Analyse $C_3H_2Cl_2O_2$: Calc. % : C 25,56 H 1,43
Tr. : 25,79 1,42.

Sel de S-benzylisothiuronium - $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2S$, P.M. = 307,20.

On neutralise exactement par une solution de soude environ normale, en présence de phénolphthaléine et à environ 70°, 1/100 mole d'acide dans 10 ml d'eau distillée. Puis on ajoute une solution chaude de 2,5 g de chlorhydrate de S-benzylisothiuronium dans 10 ml d'eau distillée.

Nous avons utilisé le même mode opératoire pour tous les sels de S-benzylisothiuronium préparés.

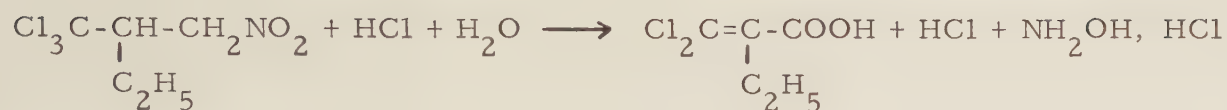
Il se produit immédiatement une abondante précipitation blanche. On recristallise dans l'eau distillée.

Solide blanc, F = 158° (bain de mercure).

Analyse $C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2S$: Calc. % : C 43,00 H 3,93 N 9,12
Tr. : 43,32 3,93 9,23.

Nous avons redistillé la partie liquide, mais son analyse centésimale ne nous a pas permis de lui attribuer une formule. Nous avons donc fait un sel de S-benzylisothiuronium ; après plusieurs recristallisations dans l'eau distillée, nous avons obtenu un solide blanc, F = 157° (bain de mercure). Point de fusion mélangé avec le sel décrit ci-dessus : F = 159° (bain de mercure). Ce solide présente également la même analyse centésimale. Par conséquent, nous avons affaire au même produit et la phase liquide renferme encore de l'acide dichloro-3,3 acrylique.

5 - Hydrolyse du trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 propane.



Dichloro-3,3 éthyl-2 propène-2 oïque $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$.

Réactifs - Nitroalcane : 30 g (0,136 mole)
Acide chlorhydrique à 20 % : 1100 ml

Après un chauffage de 25 heures, on neutralise partiellement par 150 ml de soude concentrée. On traite de la façon habituelle, on reprend le résidu par une solution à 10 % de carbonate de sodium, on extrait à l'éther et on acidifie la phase aqueuse par l'acide chlorhydrique concentré. On extrait à nouveau à l'éther, sèche sur sulfate de sodium anhydre, chasse le solvant et distille : $\text{Eb}_{13} = 118-127^\circ$; 3 g ; Rdt = 13 %.

Ce liquide redistillé ne nous a pas fourni d'analyse correcte.

Sel de S-benzylisothiuronium - $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, P.M. = 335,25.

Solide blanc, $F = 156^\circ$ (eau distillée - bain de mercure).

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: Calc. % : C 46,57 H 4,81 N 8,35
Tr. : 46,42 4,85 8,25.

QUATRIEME PARTIE.

PREPARATION ET ETUDE DU TETRACHLORO-1, 1, 1, 4 BUTENE-2.

INTRODUCTION.

Le trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2, obtenu lors de la désamination nitreuse du trichloro-1, 1, 1 amino-3 butanol-2 (p. 29) , a été synthétisé à partir du chloral anhydre et du chlorure (ou du bromure) de vinylmagnésium. Il nous a alors paru intéressant d'effectuer sur cet alcool la transposition allylique, à l'aide d'un halogénure de phosphore, réaction qui nous a donné le tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 qui possède quatre atomes d'halogène en position allylique. Cette préparation fera l'objet du premier chapitre.

Dans un deuxième chapitre, nous étudierons l'action d'un organomagnésien mixte et celle d'une amine secondaire sur cet alcène tétrahalogéné. Enfin, nous avons mesuré la réactivité de ce produit avec l'iodure de potassium dans l'acétone anhydre à 25°.

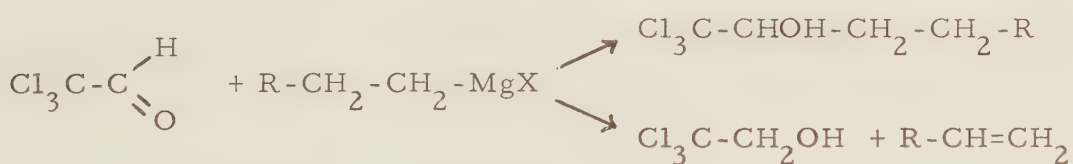
CHAPITRE I.

PREPARATION DU TETRACHLORO-1, 1, 1, 4 BUTENE-2.

A - PARTIE THEORIQUE .

BIBLIOGRAPHIE.

La condensation des magnésiens avec le chloral ne donne lieu à une réaction "normale" qu'en série aromatique, car les magnésiens aliphatiques réduisent principalement cet aldéhyde en trichloroéthanol :



NORMANT et FICINI (51), remarquant l'analogie de constitution des halogénures vinyliques et aromatiques, synthétisèrent des trichlorométhylvinylcarbinols en faisant réagir différents bromures de vinylmagnésium sur le chloral :



Cette condensation s'effectue avec de très bons rendements à condition d'employer un excès de 75 % d'organomagnésien. NORMANT et

FICINI pensaient que ces alcools éthyléniques trichlorométhylés pouvaient se prêter à de nombreuses synthèses à cause de leur caractère pluri-fonctionnel. Cependant, la faible réactivité de la double liaison, la fragilité du reste de la molécule vis-à-vis de la chaleur et des réactifs acides ou alcalins a considérablement limité l'utilisation de ces alcools.

Dans le présent travail, nous avons condensé le chlorure de vinylmagnésium avec le chloral anhydre et étudié la transposition allylique du trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2.

TRANSPOSITION ALLYLIQUE.

La transposition allylique consiste en un changement de structure: un substituant passe d'une extrémité à l'autre d'un système tricarboné non saturé, la double liaison migrant en sens inverse :



Les anionotropies qui caractèrisent ces migrations s'effectuent par différents mécanismes selon les structures en jeu et les conditions employées.

Ces transformations ont fait l'objet de nombreuses études (108) dont les plus importantes sont dues à PREVOST et KIRRMANN en France, à INGOLD en Grande-Bretagne et à YOUNG aux Etats-Unis. Les mécanismes sont loin d'être simples et sont encore discutés (109, 110). Rappelons brièvement ceux qui sont admis de nos jours :

1 - Passage par un ion tripolaire :



un ion $\text{Y}^{\ominus}$ pourra se fixer sur l'un des pôles positifs de l'ion tripolaire jusqu'à l'équilibre :

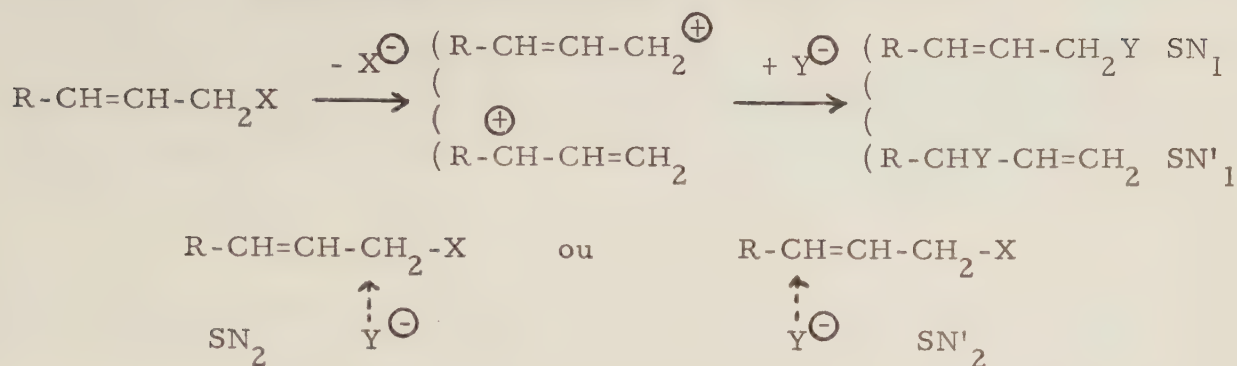


Objections à ce mécanisme : a) l'ionisation des composés qui est illégitime

b) une telle réaction devrait obéir à la loi de synionie parfaite, ce qui est très rare : deux dérivés allyliques méтамères conduiraient au même mélange de méтамères transformés :

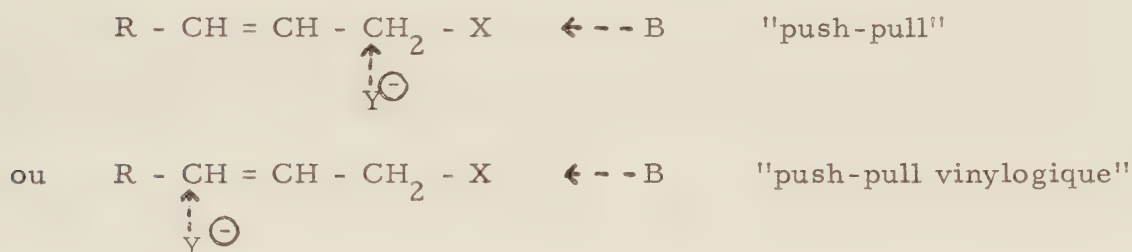


2 - Mécanismes monomoléculaire et bimoléculaire :



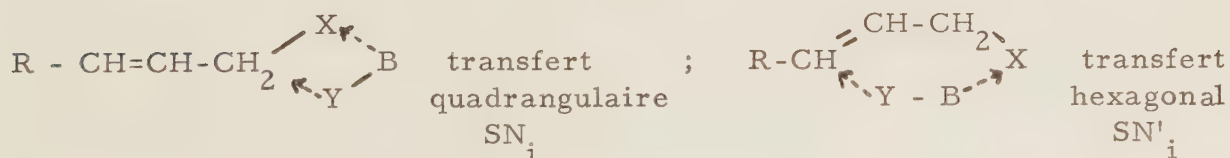
Ces deux processus correspondent à des cas extrêmes et il est possible d'envisager une suite continue d'intermédiaires entre le mécanisme SN₁ pur et SN₂ pur (le "mésomécanisme" de PREVOST). Si ces deux processus permettent d'interpréter les diverses modalités de la transposition allylique, ils sont bien souvent insuffisants et il faut envisager d'autres mécanismes.

3 - "Push-pull" ou mécanisme triparticulaire :

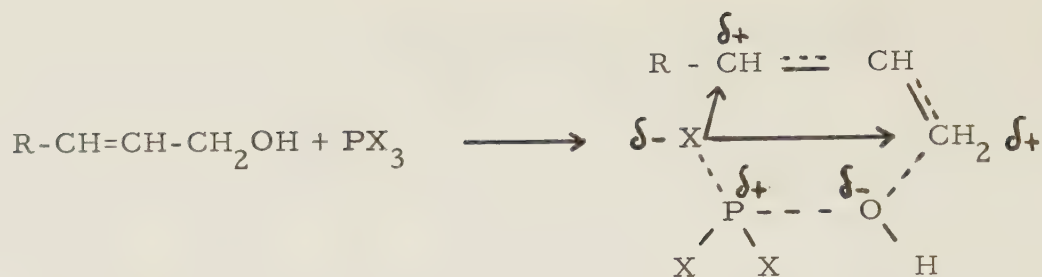


Y[⊖] attaque la molécule perturbée par une attaque électrophile de B. Ceci est assez rare.

4 - "Push-pull cyclique" ou transfert électronique circulaire :



Ainsi, PREVOST et GEORGOULIS (109) et MIGINIAC (110) proposent un processus par transfert circulaire quand on fait réagir un trihalogénure de phosphore sur un alcool α-éthylénique ; ils considèrent que l'attaque primaire est celle de l'oxygène par le phosphore, ce qui est d'ailleurs très conforme aux affinités de ce dernier métalloïde :

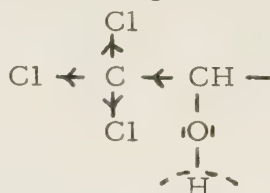


Il y aurait donc concurrence entre un processus quadrangulaire et un processus hexagonal. $P(X)_2OH$, libéré dans cette première attaque fonctionnera ultérieurement de la même façon que PX_3 .

RESULTATS.

Nous avons soumis le trichloro-1,1,1 butène-3 ol-2 à l'action du tribromure de phosphore et du chlorure de thionyle, en présence de pyridine. Dans les deux cas, nous avons récupéré une partie de l'alcool intact et obtenu des goudrons indistillables ; ces deux réactifs, semble-t-il, ne sont pas assez puissants pour transformer l'alcool en halogénure.

Considérons la structure de l'alcool trichlorométhylé : la forte attraction électronique exercée par le groupement trichlorométhyle sur le groupe hydroxyle labilise le proton et rend l'alcool très "acide" :

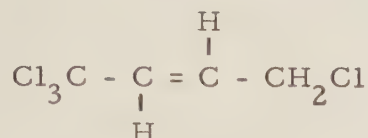


Ainsi, nous expliquons la très grande réactivité de ces alcools vis-à-vis des anhydrides et des chlorures d'acides, mais également la très grande difficulté à les déshydrater. HODNETT et SCHNITZER (111) essayèrent en vain de déshydrater le trichloro-1,1,1 propanol-2 sur P_2O_5 , $NaHSO_4$, $ZnCl_2$ et Al_2O_3 . Toutes ces remarques sont valables pour les alcools trifluorométhylés correspondants et il est intéressant de noter que PEGOLOTTI et YOUNG (112) n'eurent que des échecs en faisant réagir le trifluoro-1,1,1 butène-3 ol-2 avec le chlorure de thionyle seul, et seulement de très mauvais rendements en trifluoro-1,1,1 chloro-4 butène-2 en présence de n-tributylamine ou de son chlorhydrate.

Seule, l'action du pentachlorure de phosphore nous a permis d'obtenir le tétrachloro-1,1,1,4 butène-2. Il est d'ailleurs préférable de ne pas employer de base organique, telle la pyridine, car n'oublions pas que les alcools trichlorométhylés sont très sensibles aux agents

alcalins (36) ; ainsi l'utilisation de pyridine abaisse nettement le rendement. Nous trouvons dans la littérature très peu d'exemples de transposition allylique par PCl_5 ou même par PBr_5 (108).

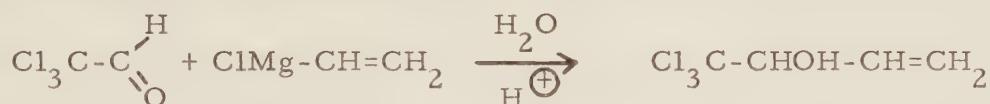
L'étude spectrale infra-rouge nous a permis de penser que nous étions en présence d'une structure essentiellement trans :



Nota - L'action de l'acétylacétate d'éthyle sur le trichloro-1,1,1 butène-3 ol-2 en présence d'isopropylate d'aluminium (réaction de Carroll) se solda par un échec ; nous avons récupéré une partie de l'alcool α -éthylénique et obtenu une masse goudronneuse indistillable.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

I - Trichloro-1,1,1 butène-3 ol-2 $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$.



<u>Réactifs</u> - Chloral	: 93 g (0,63 mole)
Magnésium	: 26,4 g (1,1 at. g ; excès 75 %)
Chlorure de vinyle	: 75,6 g (1,21 mole)
Tétrahydrofurane anhydre	: 520 ml

Le tétrahydrofurane employé a été au préalable séché sur potasse (ou soude) et sur carbonate de potassium , puis distillé une fois sur sodium et conservé sur ce dernier.

Le chloral anhydre a été obtenu en agitant l'hydrate de chloral avec 1,8 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et en distillant lentement la couche supérieure en présence de l'acide.

Nous avons employé la méthode décrite par NORMANT et FICINI (51) en y apportant quelques petites modifications. Le chlorure de vinyle, puisé dans une bouteille métallique, est desséché sur deux colonnes à chlorure de calcium et dissous dans 300 ml de tétrahydrofurane anhydre.

Le magnésium est placé dans un ballon de 1 litre à 4 cols rodés, muni d'une boule à brome de 250 ml, d'une gaine thermométrique, d'une agitation centrale et d'un réfrigérant ascendant à boules (équipé d'un tube desséchant à chlorure de calcium) et dans lequel une pompe centrifuge assure la circulation d'une saumure à -25° . Le magnésium est recouvert par 120 ml de tétrahydrofurane, puis l'on ajoute quelques gouttes de bromure d'éthyle et quelques ml de la solution de chlorure de vinyle. On chauffe le ballon à l'aide d'une lampe ; quand la réaction commence à démarrer, on coule goutte à goutte la solution de chlorure de vinyle ; la température s'élève vers 50° et le milieu réactionnel prend une couleur brune. On agite doucement pendant l'addition qui dure environ 2 heures. On complète la réaction par un chauffage de 2 heures sous agitation.

Puis on refroidit le magnésien vinylique par un mélange glace-sel et on ajoute, goutte à goutte, le chloral dissous dans 100 ml de tétrahydrofurane, en agitant énergiquement le milieu réactionnel tout en maintenant la température au-dessous de 0° ; la réaction est très vive et très exothermique, chaque goutte soulevant un nuage de fumée blanche. L'addition dure 3 heures. On agite encore pendant 1 heure à froid et on laisse reposer une nuit à température ambiante.

On effectue l'hydrolyse avec 300 g de glace et 132 ml d'acide chlorhydrique commercial. On décante, et la phase aqueuse est extraite à l'éther après relargage par le chlorure de sodium. On chasse les solvants séparément afin de récupérer le tétrahydrofurane. Enfin le produit est hydrodistillé. Après traitement habituel, on chasse l'éther et les traces d'eau sont entraînées par hétérodistillation avec du benzène. On rectifie le résidu : $Eb_{13} = 65-70^{\circ}$; $Rdt \sim 70\%$; $n_D^{25} = 1,4960$.

Son spectre infra-rouge (n° 2 B, p.134) est identique à celui du trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2 obtenu par désamination nitreuse (p. 31) n° 2 A (p.134).

Ester acétique $C_6H_7Cl_3O_2$, P.M. = 217,48.

<u>Réactifs</u> - Trichloro-1, 1, 1butène-3 ol-2	:	20 g (0,114 mole)
Anhydride acétique	:	13 g (0,125 mole)
Acétate de potassium fondu	:	0,6 g

On chauffe le mélange à reflux pendant 2 heures au bain d'huile. On ajoute 50 ml d'eau, on décante, lave par une solution décinormale de carbonate de sodium jusqu'à neutralité, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille : $Eb_{12} = 68-80^{\circ}$; 19 g ; $Rdt = 76,5\%$.

Liquide incolore, odeur agréable, $Eb_{12} = 73-78^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4660$; $d_4^{25} = 1,314$; R.M. Calc. 45,78 ; Tr. 45,84.

Analyse $C_6H_7Cl_3O_2$: Calc. %	:	C 33,13	H 3,24
Tr.	:	33,17	3,35.

II - Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 $C_4H_4Cl_4$, P.M. = 193,9 .



Réactifs - Alcool vinylique : 57 g (0,324 mole)
 Pentachl orure de phosphore : 74 g (0,356 mole)
 Ether anhydre : 210 ml

L'appareil se compose d'un ballon de 1 litre à 4 cols, muni d'un réfrigérant ascendant (surmonté par un tube desséchant à chlorure de calcium), d'une gaine thermométrique, d'une boule à brome et d'une agitation centrale. L'halogénure de phosphore est mis en suspension dans 160 ml d'éther anhydre ; on refroidit extérieurement par de l'eau glacée et on coule goutte à goutte l'alcool en solution dans 50 ml d'éther, en agitant vivement et en maintenant la température entre 5 et 10°. L'addition terminée, (environ 30 minutes), on agite pendant une demi-heure en laissant le milieu revenir à température ambiante. Puis on refroidit à nouveau par un mélange glace-sel ; on hydrolyse avec précaution en ajoutant de l'eau glacée goutte à goutte et en évitant la température de s'élever au-dessus de 0°. Après avoir ainsi additionné 300 ml d'eau, on décante, on extrait à l'éther, lave à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité, et à nouveau par un peu d'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre, chasse l'éther et distille :

$Eb_{16} = 76-82^\circ$; 30 g ; Rdt = 48 %.

Liquide incolore, odeur rappelant celle du champignon, $Eb_{15} = 76-78^\circ$; $n_D^{25} = 1,5095$; $d_4^{25} = 1,433$; R.M. Calc. 39,76 ; Tr. 40,43.

E.C. LADD et coll. (113) donnent : $Eb_{19} = 80-81^\circ$; $n_D^{20} = 1,5152$.

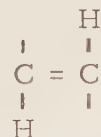
Analyse $C_4H_4Cl_4$: Calc. % : C 24,77 H 2,07 Cl 73,14
 Tr. : 25,53 2,25 72,59.

La chromatographie de partition en phase vapeur (colonne : silicone Rubber) nous a montré la présence d'un seul produit (un pic unique).

Analyse spectrale infra-rouge (n° 6, p.140).

Produit pur.

Bandes caractéristiques de la double liaison trans



3040 cm^{-1} faible : valence C-H

1675 moyenne : vibrations de la valence C=C trans.

1295 cm⁻¹ très forte : déformation plane de CH

1250 forte : bande d'origine inconnue qui apparaît lorsque la double liaison trans a un atome de chlore en α .

957 très forte : déformation dans l'espace de CH, caractéristique de l'enchaînement trans.

On peut donc affirmer que le tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 présente une structure essentiellement trans.

CHAPITRE II.

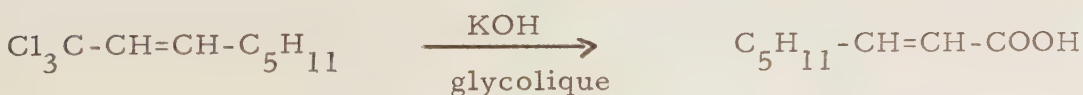
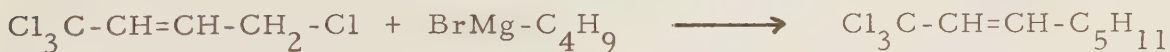
ETUDE DU TETRACHLORO-1, 1, 1, 4 BUTENE-2.

A - PARTIE THEORIQUE.

Nous avons fait réagir le tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 avec un composé organomagnésien mixte, une amine secondaire, l'acétylacétate d'éthyle sodé, le phénate de sodium et l'acétate de potassium. Seuls, les deux premiers réactifs, et dans des conditions bien déterminées, nous ont donné des produits définis.

En effet, si nous coulons un magnésien ou une amine secondaire sur ce chlorure allylique, de façon à avoir toujours un excès d'halogénure par rapport au réactif antagoniste, nous obtenons le produit de mono-substitution. Au contraire, si nous additionnons le chlorure allylique, la réaction ne donne pas de produit bien défini.

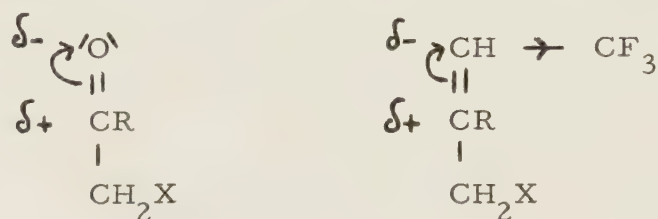
Nous avons étudié l'action du bromure de n-butylmagnésium et de la diéthylamine. Avec le magnésien, il nous a été possible de montrer que la réaction a lieu au niveau du carbone monochloré. En effet, l'hydrolyse ultérieure, par la potasse glycolique, du produit de substitution, nous a fourni un acide connu, l'octène-2 oùque, réaction qui prouve la présence du groupement trichlorométhyle après l'action du magnésien .



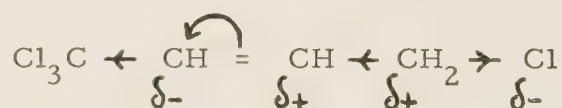
Par analogie, nous avons admis le même processus réactionnel avec l'amine secondaire.

Le groupe trichlorométhyle semble donc parfaitement inactif, seul l'atome de chlore isolé réagissant.

PEGOLOTTI et YOUNG (112) ont étudié récemment la cinétique des réactions bimoléculaires avec le trifluoro-1, 1, 1 chloro-4 butène-2 et leurs travaux montrent que le groupement trifluorométhyle, inactif, augmente considérablement la réactivité du système allylique dans les réactions de substitution nucléophile. Selon ces auteurs, l'effet inducteur - I très prononcé du groupement trifluorométhyle ferait apparaître une charge négative, ou partiellement négative, sur le carbone adjacent à ce groupe. Ceci suggère l'analogie entre la réactivité de ce produit et les cétones α -halogénées :

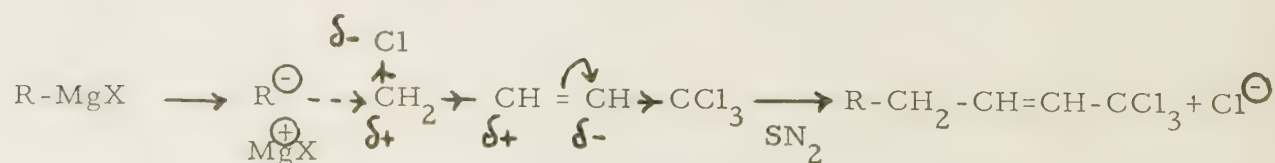


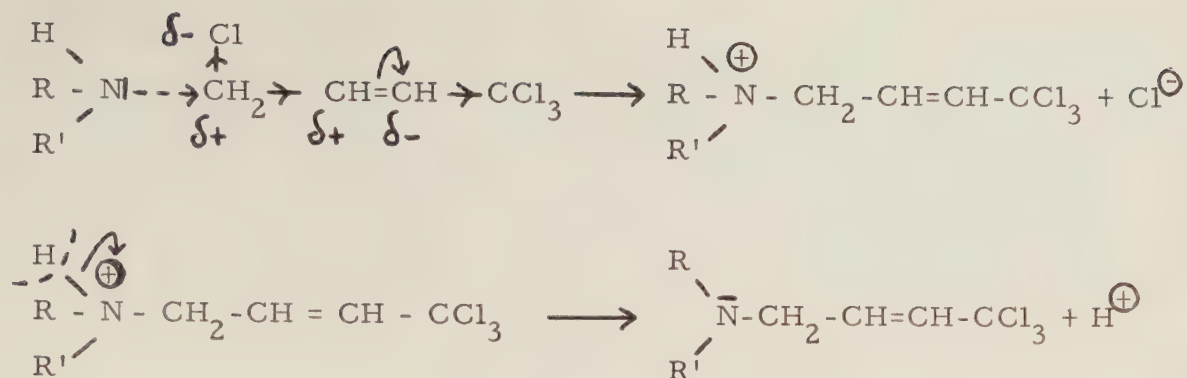
L'effet inducteur - I du groupe trichlorométhyle est certes moins grand (le chlore étant nettement moins électronégatif que le fluor) mais nous pouvons cependant admettre le même état transitoire, car l'étude de la réactivité du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 avec l'iodure de potassium dans l'acétone anhydre nous a donné une constante de vitesse nettement supérieure à celle du chlorure d'allyle (tableau VI) :



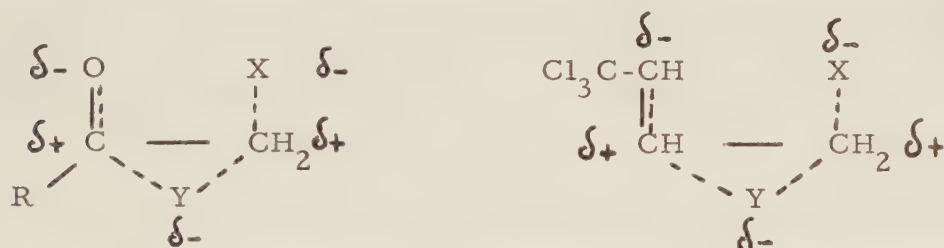
La charge négative placée sur l'atome de carbone adjacent au groupement trichlorométhyle satisfait la demande électronique des atomes de chlore, et, corrélativement, crée une situation énergiquement favorable.

La substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}2$) est conditionnée avant tout par la facilité d'approche du réactif nucléophile et celle-ci est d'autant plus grande que la densité électronique est plus faible autour du carbone intéressé. L'attaque nucléophile se fera donc préférentiellement sur le carbone qui porte l'atome de chlore isolé :





WINSTEIN (114), par analogie avec les cétones α -halogénées, suggère un état transitoire triangulaire :



Remarque - Nous avons attribué la configuration trans au tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 (chapitre précédent). Après réaction avec le magnésien, l'étude spectrale infra-rouge du trichloro-1,1,1 octène-2 nous permet de penser que nous sommes en présence de l'isomère cis, structure également confirmée par l'étude de l'octène-2 olique, obtenu par action de la potasse glycolique sur le trichloro-1,1,1 octène-2. Ainsi, l'action d'un magnésien sur notre chlorure allylique trans nous aurait fourni un composé de structure cis ? Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce phénomène. Cette inversion de configuration n'est pas compatible avec le mécanisme SN_2 proposé, et dans ce cas, il faudrait envisager un autre schéma réactionnel avec ouverture de la liaison éthylénique expliquant ainsi le passage de la structure trans à la structure cis.

D'après le tableau VI, nous voyons que le groupement trichlorométhyle augmente la réactivité du système allylique dans les réactions de substitution nucléophile bimoléculaire, le tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 étant 6,1 fois plus réactif que le chlorure d'allyle, vis-à-vis de l'iodure de potassium dans l'acétone à 25°. Cependant, ce groupement a une activation très inférieure à celle du trifluorométhyle, car le tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 est environ 2,8 fois moins réactif que le trifluoro-1,1,1 chloro-4 butène-2.

Nota - DUPONT et coll. (115) préparent le trichloro-1, 1, 1 octène-2 en déchlorhydratant, par la potasse alcoolique et à froid, le tétrachloro-1, 1, 1, 3 octane, obtenu par réaction de Kharasch du tétrachlorure de carbone sur l'heptène-1. Puis, ils l'hydrolysent en octène-2 oïque, sans toutefois préciser la structure cis ou trans de ces produits et sans donner leurs constantes physiques. Ils préparent également l'ester méthylique de l'acide et donnent pour point d'ébullition : $Eb_{19} = 114^{\circ}$. Or, la littérature (116) mentionne pour l'ester méthylique trans : $Eb_{18} = 97^{\circ}$.

Tableau VI.

Réactivités relatives des chlorures allyliques
avec l'iodure de potassium dans l'acétone anhydre à 25° .

Chlorures allyliques	$10^5 \cdot k \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$	Réactivité relative
$F_3C-CH=CH-CH_2Cl$ (<u>trans</u>)	135	17
$CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ (<u>cis</u>)	76	9,5
$Cl_3C-CH=CH-CH_2Cl$ (<u>trans</u>)	49	6,1
$CH_3-CH=CH-CH_2Cl$ (<u>trans</u>)	15	1,9
$HOCH_2-CH=CH-CH_2Cl$	9,4	1,2
$CH_2=CH-CH_2Cl$	8	1,0

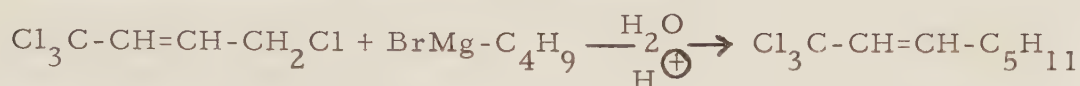
Conclusion.

Nous avons obtenu des produits de monosubstitution et ainsi constaté la stabilité du groupement trichlorométhyle, lorsque nous avons coulé le réactif antagoniste sur le tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2. Mais si nous additionnons ce chlorure allylique à une solution d'organomagnésien mixte (en quantité juste suffisante pour mettre en jeu un seul atome de chlore), ou bien si nous employons un grand excès de magnésien, nous n'avons pas de palier lors de la distillation et les produits obtenus présentent une analyse centésimale intermédiaire entre celles des produits de mono- et de disubstitution. Il en est de même avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, le phénate de sodium et l'acétate de potassium. En consé-

quence, nous pouvons obtenir des produits de monosubstitution avec l'atome de chlore isolé seulement dans des conditions expérimentales bien déterminées ; sinon, le groupement trichlorométhyle, en présence d'un excès de réactif, semble participer faiblement à la réaction d'échange.

B - PARTIE EXPERIMENTALE.

I - Action du bromure de n-butyilmagnésium



<u>Réactifs</u> - Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2	: 10 g (0,05 mole)
Bromure de n-butyle	: 8,2 g (0,06 mole, excès de 20 %)
Magnésium	: 1,4 g (0,06 at. g).
Ether anhydre	: 30 ml

Le bromure de n-butyilmagnésium est préparé selon le procédé classique, en coulant le bromure de butyle en solution dans 15 ml d'éther anhydre sur les copeaux de magnésium recouverts par 5 ml d'éther.

Le tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 et 10 ml d'éther sont placés dans un ballon à 4 cols muni d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique, d'une agitation centrale et d'un réfrigérant ascendant surmonté par un tube desséchant à chlorure de calcium. On refroidit par un mélange glace-sel et on additionne, goutte à goutte, le magnésien en maintenant la température au-dessous de 0°. Puis on laisse la température remonter lentement et on chauffe à reflux au moyen d'une lampe pendant 1 heure.

On hydrolyse par 50 g de glace et 7 ml d'acide chlorhydrique commercial. Après extraction à l'éther, on lave par une solution saturée de bicarbonate de sodium jusqu'à neutralité, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et on distille :

13 mm/Hg	1 - < 82° : 0,6 g
	2 - 82°-96° : 3,2 g
	3 - 96°-106° : 5,4 g ; Rdt = 50,5 %.

Trichloro-1, 1, 1 octène-2 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}_3$, P.M. = 215,55.

Liquide incolore, mobile, $\text{Eb}_{12} = 100,5^\circ$; $n_D^{25} = 1,4803$;
 $d_4^{25} = 1,160$; R.M. Calc. 53,65 ; Tr. 52,79.

Analyse $C_8H_{13}Cl_3$: Calc. % : C 44,57 H 6,07
Tr. : 44,48 6,03.

La chromatographie de partition en phase vapeur (colonne : Silicone Rubber) nous a montré la présence d'un seul produit (un seul pic).

Analyse spectrale infra-rouge (N° 7, p. 140). Produit pur.

A 962 cm^{-1} , nous avons une très faible absorption.

Disparition de la bande à 1250 cm^{-1} .

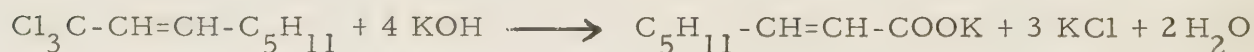
Ceci confirme l'absence de la structure trans $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C} = \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

1620 cm^{-1} forte : vibrations de la valence $\text{C}=\text{C}$.

Le spectre présente plusieurs bandes dans la région des basses fréquences $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, mais il est difficile d'attribuer une origine à chacune d'entre-elles, car les atomes de chlore absorbent également dans ce domaine.

Cette étude nous permet de penser que la double liaison aurait changé de configuration et le trichloro-1, 1, 1 octène-2 aurait une structure cis.

Action de la Potasse glycolique sur le trichloro-1, 1, 1 octène-2



Réactifs - Trichloro-1, 1, 1 octène-2 : 8,1 g (0,0375 mole)
Potasse : 17 g (0,3 mole, excès de 100 %)
Glycol éthylénique : 100 ml

Nous avons suivi la méthode de DUPONT et coll. (115) et nous avons chauffé le mélange à reflux, au bain de sable, pendant 3 heures environ. On ajoute ensuite 100 ml d'eau, on extrait par 3 volumes de 40 ml d'éther, on lave la solution étherée par un peu d'eau que l'on joint à la phase hydroglycolique. On acidifie cette solution par de l'acide chlorhydrique commercial jusqu'à $\text{pH} = 1$; on extrait à l'éther, on sèche sur sulfate de sodium anhydre, et distille : $\text{Eb}_{11} = 118\text{-}122^\circ$; 3,2 g ; Rdt = 60 %.

Octène-2 cis $C_8H_{14}O_2$, P.M. = 142,19.

Liquide incolore, huileux, $\text{Eb}_{11} = 119\text{-}121^\circ$; $n_D^{25} = 1,4527$; $d_4^{25} = 0,947$; R.M. Calc. 40,58 ; Tr. 40,53.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,92
 Tr. : 67,08 9,85.

La littérature indique (116) :

forme cis : $Eb_{15} = 127^\circ$; $n_D^9 = 1,459$; $n_D^{15} = 1,456$; $d^{10} = 0,944$
 $d^{15} = 0,940$.

forme trans : $F = +5^\circ$; $Eb_5 = 102^\circ$; $Eb_{15} = 143^\circ$; $Eb_{22} = 154^\circ$;
 $n_D^{15} = 1,461$; $n_D^{20} = 1,4588$; $d^{15} = 0,945$; $d_4^{20} = 0,9807$.

Les constantes physiques trouvées sont très voisines de celles données pour la forme cis.

Analyse spectrale infra-rouge (N° 8 A, p. 142).

Produit pur.

Domaine $2680 - 2530 \text{ cm}^{-1}$: large absorption due aux OH associés.

1695 cm^{-1} , très forte : vibrations du C=O α -éthylénique

1640 cm^{-1} , forte : vibrations de la valence C=C cis.

(déplacement vers les basses fréquences dû à la conjugaison avec C=O).

$1410, 1290, 1250 \text{ cm}^{-1}$: bandes fortes dues aux vibrations de valence C-O ou de déformation OH.

$1000 - 960 \text{ cm}^{-1}$: pas de bande d'absorption.

$940 - 920 \text{ cm}^{-1}$: déformation dans l'espace de OH.

L'étude spectrale et les constantes physiques nous permettent de penser que nous sommes en présence de l'octène-2 oléique cis.

Sel de S-benzylisothiuronium $C_{16}H_{24}N_2O_2S$, P.M. = 308,43.

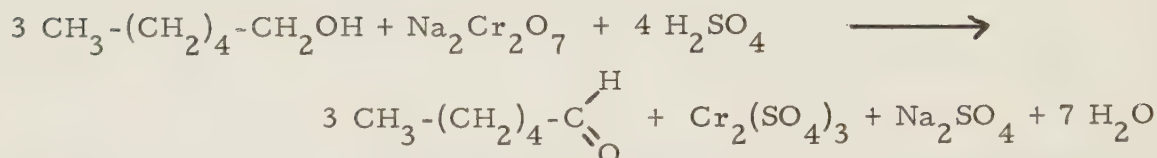
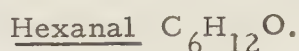
Précipitation blanche, abondante et immédiate.

Solide blanc, $F \sim 154^\circ$ (eau distillée ; bain de mercure et bloc maquenne).

Analyse $C_{16}H_{24}N_2O_2S$: Calc. % : N 9,08 ; Tr. % : 9,18.

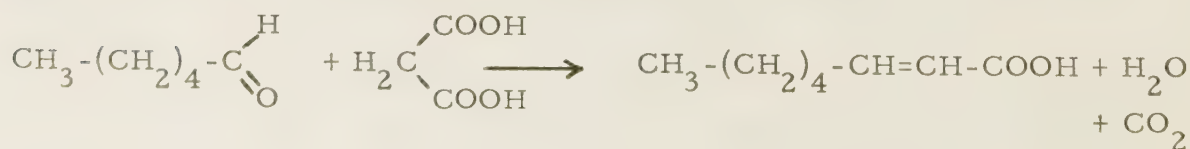
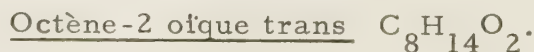
Préparation de l'octène-2 oïque trans.

Nous avons synthétisé l'octène-2 oïque trans en condensant l'acide malonique avec l'hexanal (méthode de Staudinger). La condensation a lieu en solution dans la pyridine anhydre en présence de pipéridine selon KNOEVENAGEL (117), la décarboxylation étant stéréospécifique et conduisant à l'acide α -éthylénique trans. L'hexanal a été préparé en oxydant l'alcool hexylique primaire par le bichromate de sodium et l'acide sulfurique.



<u>Réactifs</u> - Alcool hexylique normal	: 102 g (1 mole)
Bichromate de sodium	: 99 g (1/3 mole)
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, 2 \text{ H}_2\text{O}$	
Acide sulfurique concentré	: 74 ml (4/3 mole)
Eau	: 205 ml

On place l'alcool dans un ballon de 1 litre à 3 cols muni d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique, d'une colonne Hempel avec son empilement avec thermomètre et réfrigérant descendant, suivi d'un ballon de Wurtz. On chauffe l'alcool un peu en dessous de sa température d'ébullition ($T^\circ < 156^\circ$) et l'on fait tomber goutte à goutte le mélange sulfochromique. En principe, l'hexanal et l'eau forment un azéotrope : $\text{Eb}_{758} = 90,6^\circ$, environ 75 % d'aldéhyde. En fait, nous distillons un mélange ternaire, aldéhyde-eau-alcool, qui passe à 95° , la température du milieu réactionnel restant aux environs de $102-104^\circ$. A la fin de la réaction, nous décantons la couche inférieure (eau) que l'on extrait à l'éther. Les couches organiques sont séchées sur sulfate de sodium anhydre et distillées. Après deux rectifications, nous recueillons la fraction $126-136^\circ$: 22 g ; Rdt = 22 %; $n_D^{25} = 1,407$; constantes en accord avec la littérature.



<u>Réactifs</u> - Hexanal	:	22 g (0,22 mole)
Acide malonique	:	25 g (0,242 mole ; 10 % en excès)
Pyridine sèche	:	44 g
Pipéridine	:	0,9 ml

Nous avons utilisé la méthode de JACOBSON (118) en y apportant quelques modifications. Dans un ballon à 4 cols muni d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'une agitation centrale, on dissout l'acide malonique dans la pyridine et l'on additionne assez rapidement l'hexanal en refroidissant par de l'eau glacée. Puis on ajoute la pipéridine et on laisse la réaction se faire à température ambiante pendant 60 heures environ. On termine par un chauffage de 8 h au bain-marie bouillant. On acidifie par de l'acide chlorhydrique à 25 % jusqu'à pH franchement acide. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau des couches étherées, on sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille : $Eb_{17} = 139-144^{\circ}$; 18 g ; Rdt = 58 % (à partir de l'hexanal).

Liquide incolore, huileux, $Eb_{12} = 135-136^{\circ}$; $F = +2^{\circ}$;
 $n_D^{25} = 1,4567$; $d_4^{25} = 0,934$; R.M. Calc. 40,58 ; Tr. 41,42.

Analyse spectrale infra-rouge (N° 8 B, p. 142)

Produit pur

Domaine $2700-2530\text{ cm}^{-1}$: large absorption due aux OH associés.

1700 cm^{-1} bande très forte : vibration du C=O α -éthylénique

1655 cm^{-1} forte : vibrations de la valence C=C trans
(déplacement vers les basses fréquences dû à la conjugaison avec C=O).

1425 cm^{-1} forte : vibrations de valence C-O ou de déformation OH

1310 cm^{-1} : vibrations de déformation plane de la liaison C-H pour l'enchaînement CH=CH trans.

1282 - et 1235 cm^{-1} fortes : bandes dues aux vibrations de valence C-O ou de déformation OH

990 cm^{-1} : bande moyenne : vibrations de déformation dans l'espace de CH pour l'enchaînement CH=CH trans.
(déplacement vers les grandes fréquences dû à la conjugaison).

$940 - 920\text{ cm}^{-1}$: déformation dans l'espace de OH.

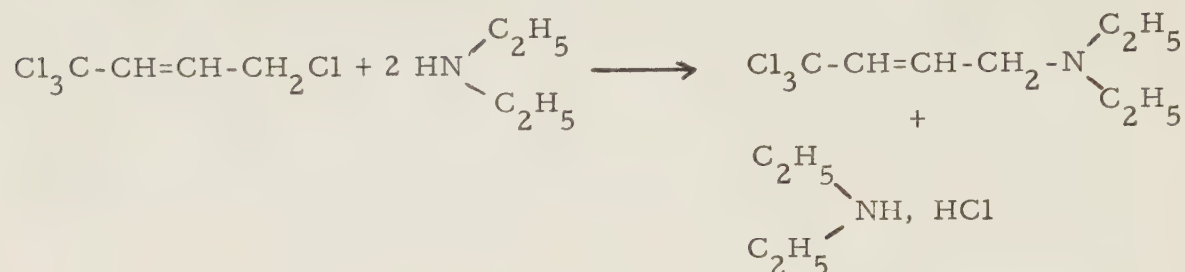
Sel de S-benzylisothiuronium $C_{16}H_{24}N_2O_2S$, P.M. = 308,43.

Précipitation blanche, abondante et immédiate.

Solide blanc, $F \sim 199^\circ$ (alcool éthylique $95^\circ G.L.$; bloc Maquenne).

Analyse $C_{16}H_{24}N_2O_2S$: Calc. % : N 9,08 ; Tr. % : 9,07.

II - Action de la diéthylamine.



Réactifs - Tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 : 10 g (0,05 mole)
Diéthylamine : 8 g (0,11 mole)

On utilise la méthode de JOHNSON (119). L'amine, en solution dans 10 ml d'eau, est coulée, goutte à goutte, à température ambiante, sur le produit chloré placé dans un ballon à 4 cols, muni d'une agitation centrale, d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant. On agite énergiquement, la température croît de quelques degrés. On maintient l'agitation pendant 2 h 1/2. Puis on ajoute environ 10 ml de soude à 40 %, on extrait à l'éther, lave par 30 ml d'eau, sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille :

12 mm/Hg	1 - $< 73^\circ$	: 1,2 g
	2 - $73-96^\circ$	: 2,9 g
	3 - $96-101^\circ$	: 4,4 g ; Rdt = 38 %.

Trichloro-1,1,1 diéthylamino-4 butène-2 $C_8H_{14}Cl_3N$, P.M. = 230,56

Liquide incolore, mobile, faible odeur ammoniacale, brunit et se décompose avec le temps ; $Eb_{11} = 97-99^\circ$; $n_D^{25} = 1,4820$; $d_4^{25} = 1,136$; R.M. Calc. 57,49 ; Tr. 57,86.

Analyse $C_8H_{14}Cl_3N$: Calc. % : C 41,67 H 6,11 N 6,07
Tr. : 41,18 6,12 6,13.

Picrate - $C_{14}H_{17}Cl_3N_4O_7$, P.M. = 459,68.

On dissout 1,3 g d'acide picrique (0,0055 mole) dans 10 ml

d'alcool éthylique 95° G.L. et 0,005 mole de produit dans 10 ml d'alcool également. On mélange les deux solutions chaudes et on laisse reposer ; en refroidissant au réfrigérateur, on obtient une cristallisation jaune abondante. On recristallise de nombreuses fois dans l'alcool éthylique 95° G.L.

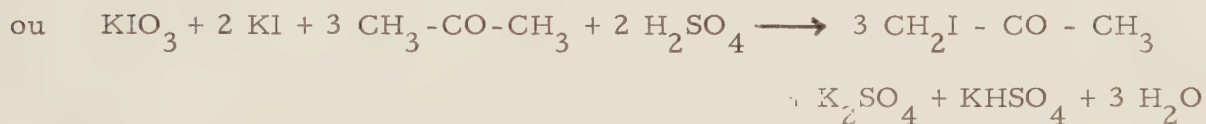
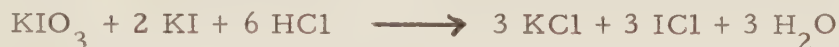
Cristaux jaunes, F = 99° (bain de mercure).

Analyse $C_{14}H_{17}Cl_3N_4O_7$: Calc. % : N 12,18 ; Tr. % : 12,05.

III - Réactivité du tétrachloro-1,1,1,4 butène-2.

La méthode mise au point par CONANT et KIRNER (120) utilise la réaction suivante : $RCl + KI \longrightarrow RI + KCl$.

On fait agir l'halogénure à étudier avec une solution d'iodure de potassium dans l'acétone anhydre. Des dosages permettent de déterminer la quantité d'iodure de potassium entrée en réaction. On dose pour cela l'iodure de potassium restant par l'iodate de potassium (121) :



Mode opératoire :



Dans un tube à essai de 15 mm de diamètre et de 15 cm de long, on place 5 ml de solution d'iodure de potassium dans l'acétone anhydre (1,660 g de KI dans 250 ml d'acétone séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis distillée, soit 0,04 mole/l). Puis on introduit une ampoule scellée à parois minces contenant exactement 0,001 mole de tétrachloro-1,1,1,4 butène-2. Le rapport de l'iodure au chlorure est donc de 1 à 5. On bouche le tube à essai hermétiquement et on le place dans un thermostat maintenu à 25°.

Après 10 minutes de repos, on agite violemment le tube pour briser l'ampoule, et on laisse réagir au thermostat le temps voulu. On retire ensuite le tube, que l'on plonge immédiatement dans un bain réfrigérant glace-sel, et l'on verse son contenu dans un poudrier 250 contenant : 10 g de glace, 50 ml d'acide sulfurique 5 N, 1 ml d'empois d'amidon ; on rince correctement le tube avec de l'eau. On titre par une solution aqueuse d'iodate de potassium ($12,27 \cdot 10^{-4}$ mole/l, soit 0,2625 g/l) que

l'on coule assez rapidement, tout en agitant le poudrier. L'iodate fait apparaître une coloration bleue et la titration est terminée quand la solution est parfaitement incolore (vers la fin du dosage, il faut ajouter un peu d'empois).

Remarque - La solution d'iodate de potassium est titrée de la même façon, en faisant une prise de 1 ml de solution d'iodure de potassium qui requiert dans ce cas 16,3 ml d'iodate. Il est très important de respecter le mode opératoire décrit, surtout en ce qui concerne la quantité d'empois d'ami-don employée, afin d'avoir des résultats reproductibles. Si nous mettons dès le début du dosage un excès d'empois, il faut verser un plus grand volume d'iodate pour obtenir la décoloration ; si l'empois est au contraire ajouté seulement vers la fin du dosage, la teinte bleue n'est pas stable.

Résultats -

La constante de vitesse est calculée en appliquant la formule des réactions du second ordre :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x)$$

a : concentration initiale en tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 , a = 0,2 mole/l.

b : concentration initiale en iodure de potassium, b = 0,04 mole/l.

x : diminution de la concentration subie par a et b pendant le temps t (exprimé en secondes).

$$k_2 dt = \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \frac{a-b}{(a-x)(b-x)} = \frac{dx}{a-b} \frac{(a-x)-(b-x)}{(a-x)(b-x)}$$

$$\text{et } k_2 dt = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right)$$

en intégrant :

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} \text{Log} \frac{a-x}{b-x} + C$$

$$\text{si } t = 0 \quad x = 0 \quad \text{et } C = -\frac{1}{a-b} \text{Log} \frac{a}{b}$$

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \text{Log} \left(\frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a} \right)$$

en passant aux logarithmes décimaux :

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \log \left(\frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a} \right) \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$$

or : $a = 5b$ et $k = \frac{1}{4bt} \log \left(\frac{5b-x}{b-x} \cdot \frac{1}{5} \right) = \frac{1}{4bt} \log \frac{5b-x}{5(b-x)}$

posons : $z = \frac{x}{b}$ $k = \frac{1}{4bt} \log \frac{5-z}{5(1-z)} \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$

Si V est le volume d'iodate utilisé pour titrer l'iodure en excès, et puisque 5 ml d'iodure correspondent à 81,5 ml d'iodate :

$$x = \frac{(81,5 - V) 2.12,27 \cdot 10^{-4}}{5} \text{ mole/l.}$$

Dans le tableau ci-dessous, nous résumons les résultats obtenus à 25°.

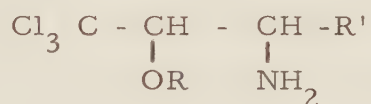
Essais	t. sec.	V ml	x mole/l	z	$10^5 k \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$
N° 1	3600	36,7	$2,20 \cdot 10^{-2}$	0,55	51,4
N° 2	4500	31,7	$2,44 \cdot 10^{-2}$	0,61	48,9
N° 3	5400	27,75	$2,64 \cdot 10^{-2}$	0,66	47,1
N° 4	7200	23,65	$2,84 \cdot 10^{-2}$	0,71	40,9

Le dernier résultat s'écartant un peu trop des autres, nous prendrons la moyenne des trois premiers :

$$10^5 \cdot \bar{k} = 49 \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$$

CONCLUSIONS GENERALES.

Nous avons tout d'abord préparé quelques amines α -trichlorométhylées, en réduisant les composés nitrés correspondants par le chlorure stanneux, seul réducteur convenable dans ce cas. En effet, l'hydrogénation catalytique, par exemple sur nickel Raney, conduit aux amines dichlorées. La désamination nitreuse, en milieu aqueux, des amines répondant à la formule générale suivante :



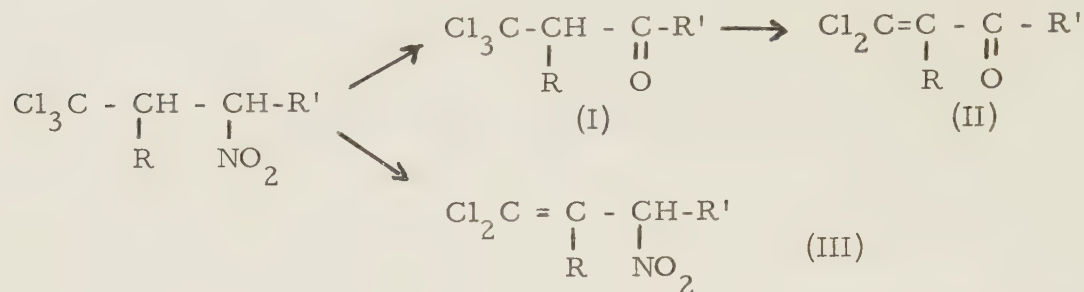
où R représente un atome d'hydrogène ou bien un groupe alcoyle, s'effectue sans donner lieu aux transpositions auxquelles nous pourrions nous attendre normalement.

Les trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes se conduisent normalement vis-à-vis des alcools, des composés présentant un groupement méthylène actif et des organomagnésiens mixtes, tous ces réactifs s'additionnant sur la liaison éthylénique. Le groupement trichlorométhyle, pourtant situé en position allylique, est très stable et active uniquement la double liaison.

Les trichloro-1, 1, 1 nitro-3 alcanes réagissent normalement avec le formaldéhyde pour donner soit un nitro-alcool, soit un nitroalcène dans le cas des composés nitrés primaires. L'influence du groupement trichlorométhyle paraît ici très contestable, dans la déshydratation possible des alcools du type :



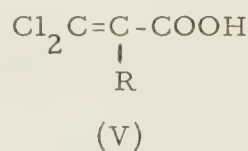
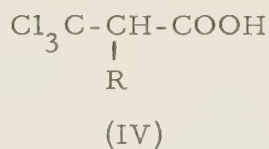
L'oxydation des nitroalcanes précédents, par le permanganate de potassium, conduirait intermédiairement au produit carbonylé α -trichlorométhylé (I), qui se déchlorhydraterait immédiatement pour donner un aldéhyde ou une cétone α -éthylénique β -dichloré (II) :



Lors de la salification préalable du composé nitré, il peut y avoir déchlorhydratation, et le nitroalcène (III) ainsi obtenu ne s'oxyderait pas, dans ces conditions. Cette déchlorhydratation dépendrait de la nature du radical R, ce dernier pouvant empêcher une attaque possible du proton par la base.

La réaction de Nef ne s'applique pas à ces nitroalcanes.

Les trichloro-1, 1, 1 nitro-3 alcanes primaires, soumis à la réaction "d'hydrolyse acide", conduisent aux acides correspondants (IV) ou bien aux acides α -éthyléniques (V), suivant la nature du radical R dont la déchlorhydratation semble dépendre en partie :



Enfin, l'étude du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2, possédant quatre atomes de chlore en position allylique, montre la grande réactivité de l'atome d'halogène isolé, alors que le groupement trichlorométhyle semble parfaitement stable et active uniquement le système allylique.

L'étude des composés trichlorométhylés précédents montre que le groupement trichlorométhyle peut, selon le cas :

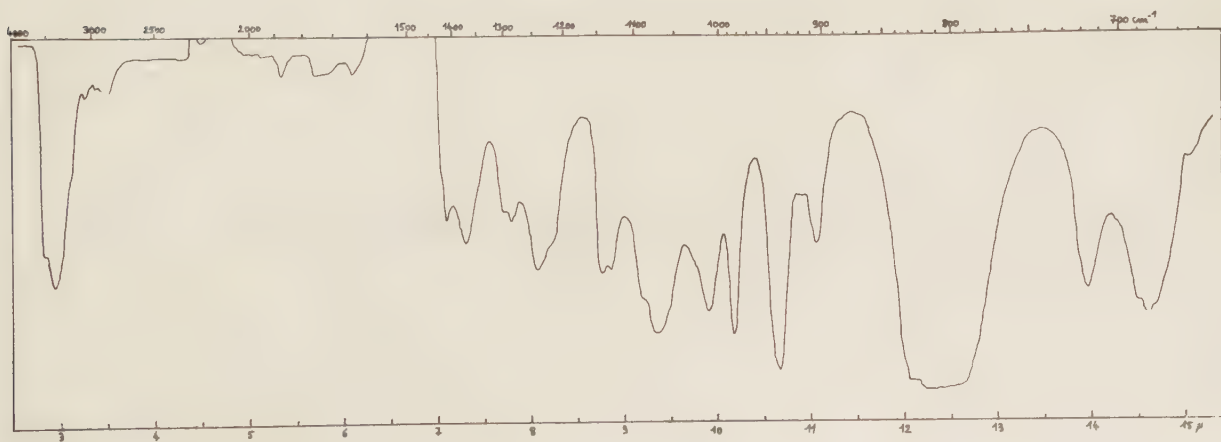
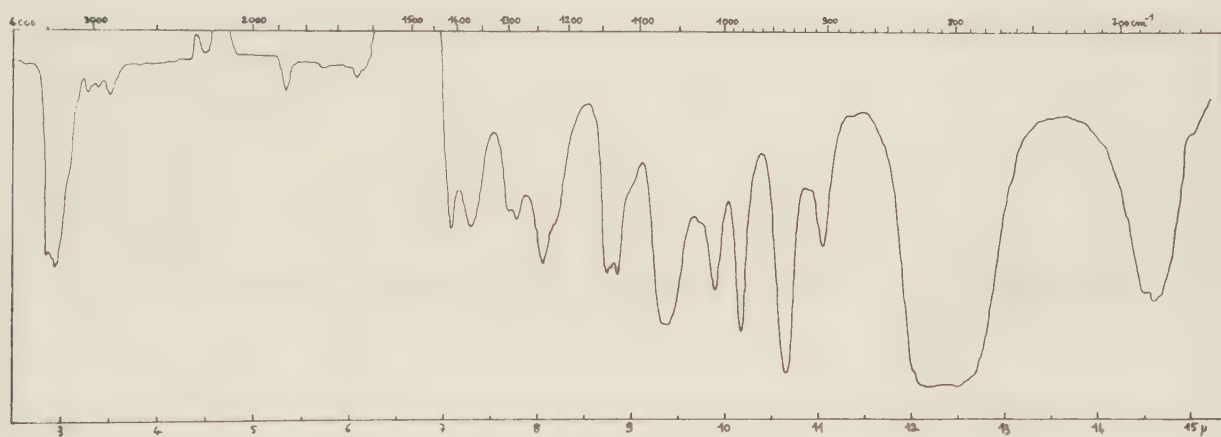
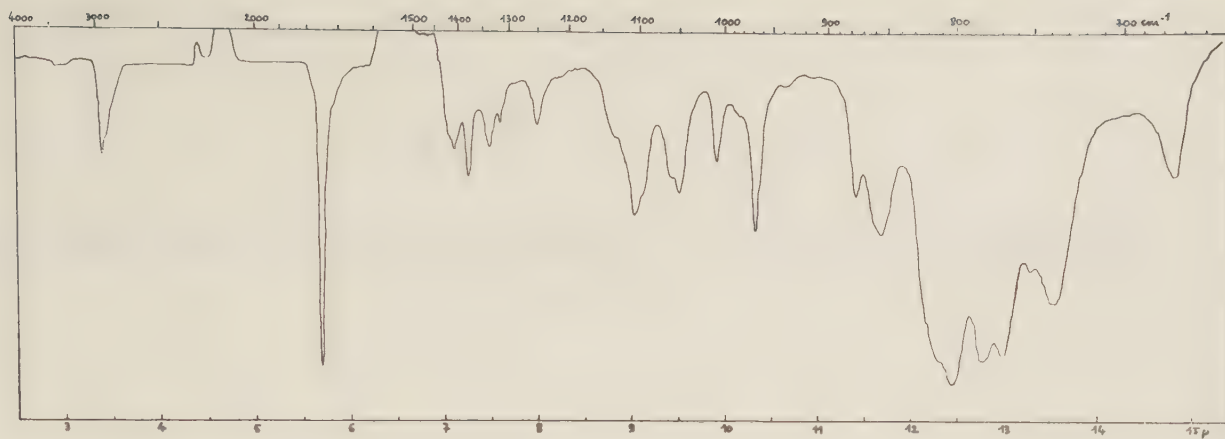
- 1 - modifier l'évolution normale d'une réaction et même la rendre impossible,
- 2 - ne pas intervenir et laisser la réaction évoluer selon un processus normal.
- 3 - donner lieu à une déchlorhydratation pouvant, éventuellement, empêcher la réaction étudiée de se faire.

SPECTRES INFRAROUGES.

Spectre N° 1 - Trichloro-1, 1, 1 butanone-2 (en solution dans CS₂)

Spectre N° 2 A - Trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2 (en solution dans CS₂),
provenant de la désamination nitreuse du trichloro-1, 1, 1 amino-3
butanol-2.

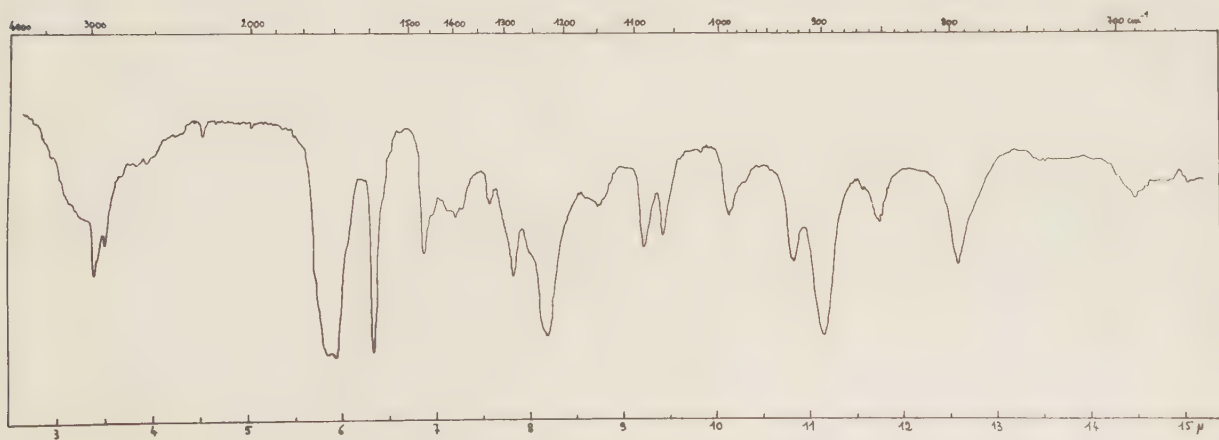
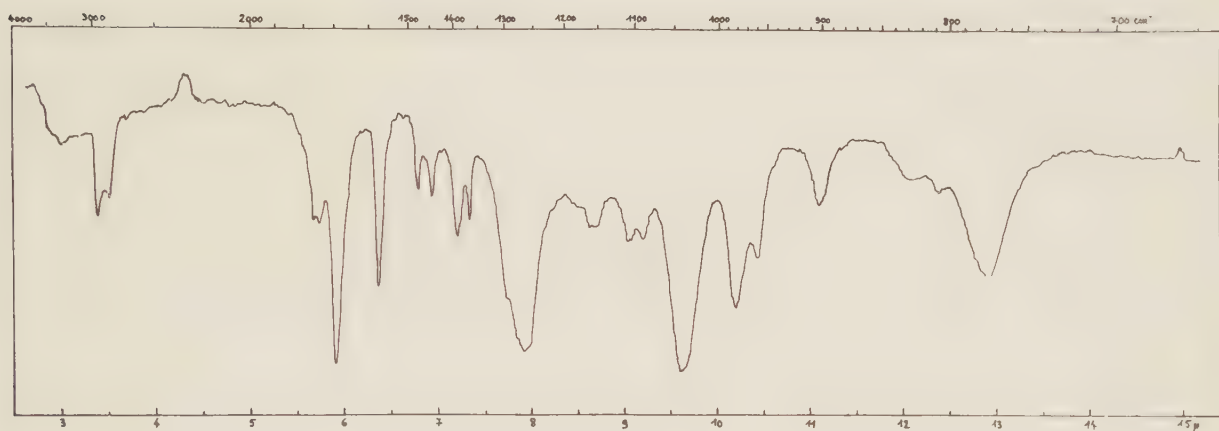
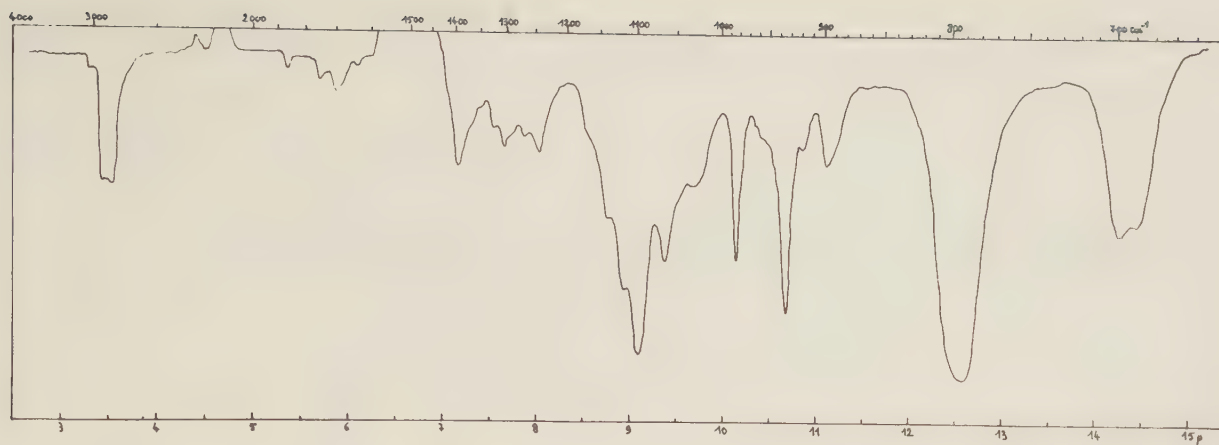
Spectre N° 2 B - Trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2 (en solution dans CS₂)
provenant de la condensation du chlorure de vinylmagnésium
avec le chloral.



Spectre N° 3 - Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 butène-3 (en solution dans CS₂).

Spectre N° 4 A - Ethoxy-2 dichloro-3, 3 propène-2 al (pur).

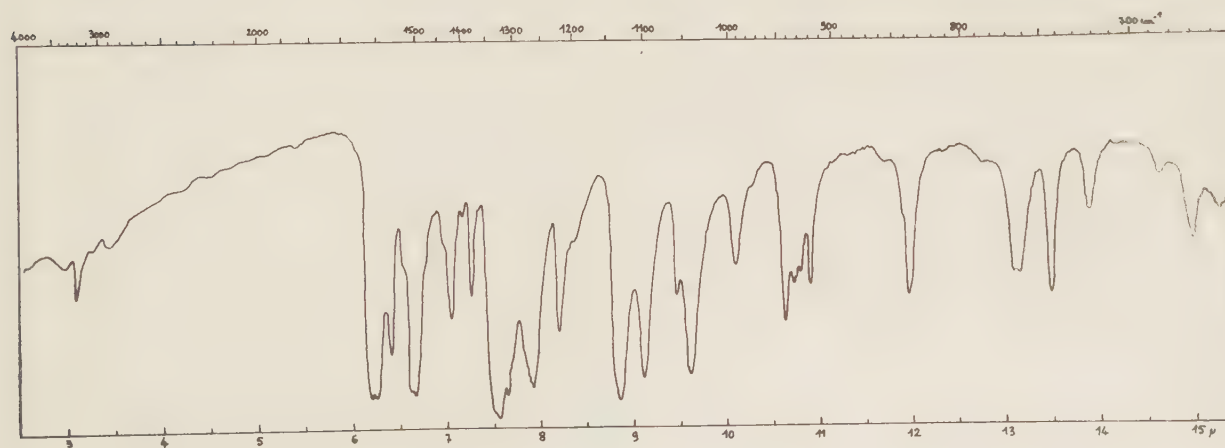
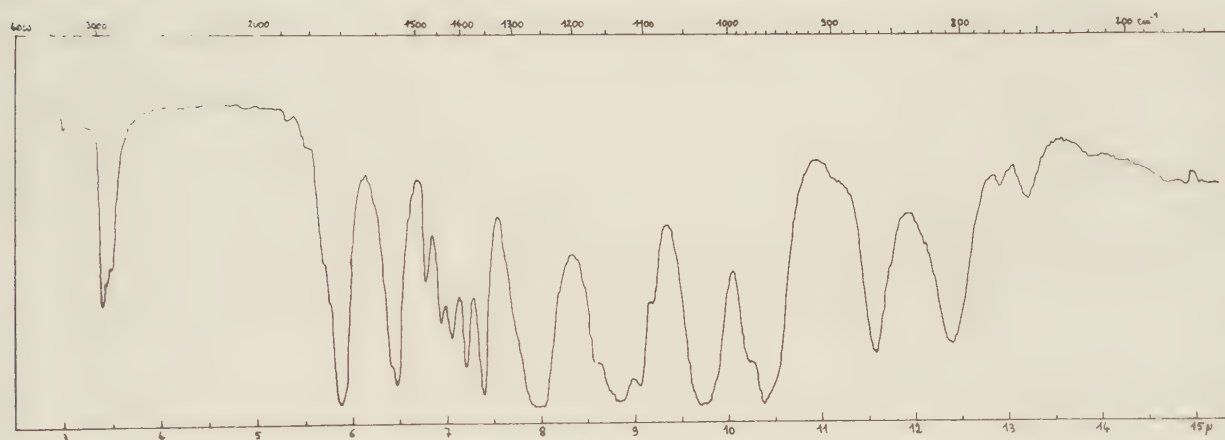
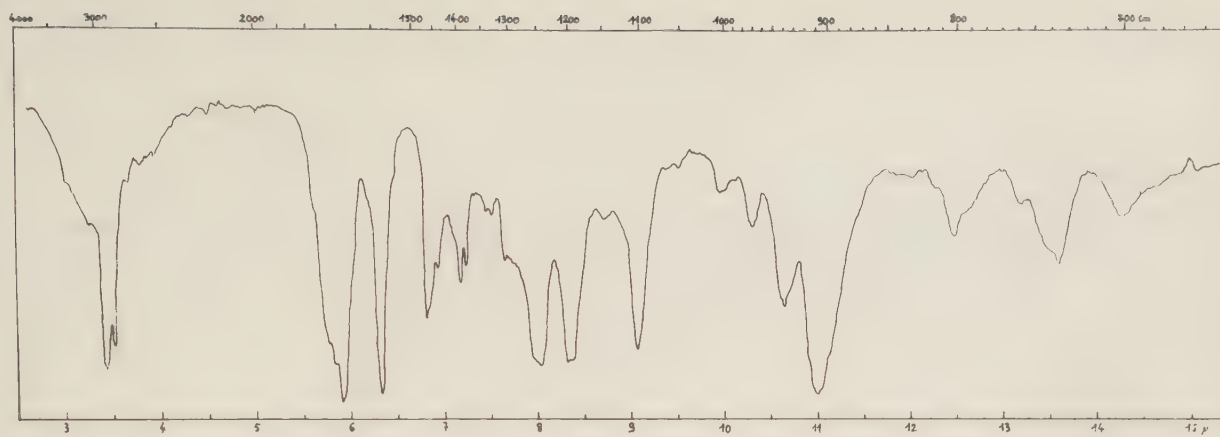
Spectre N° 4 B - Ethyl-2 dichloro-3, 3 propène-2 al (pur).



Spectre N° 4 C - n-Butyl-2 dichloro-3,3 propène-2 al (pur).

Spectre N° 4 D - Ethoxy-3 dichloro-4,4 butène-3 one-2 (pur).

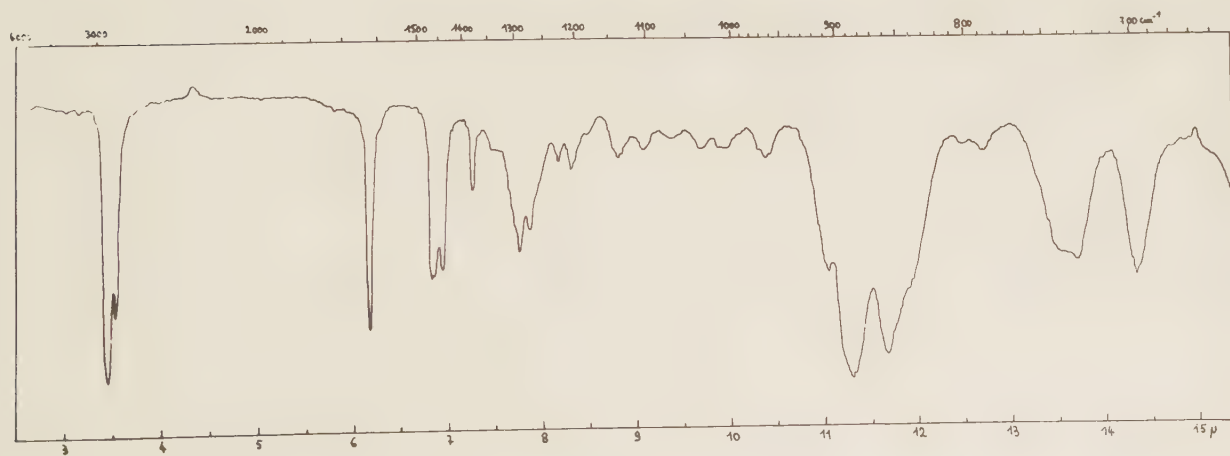
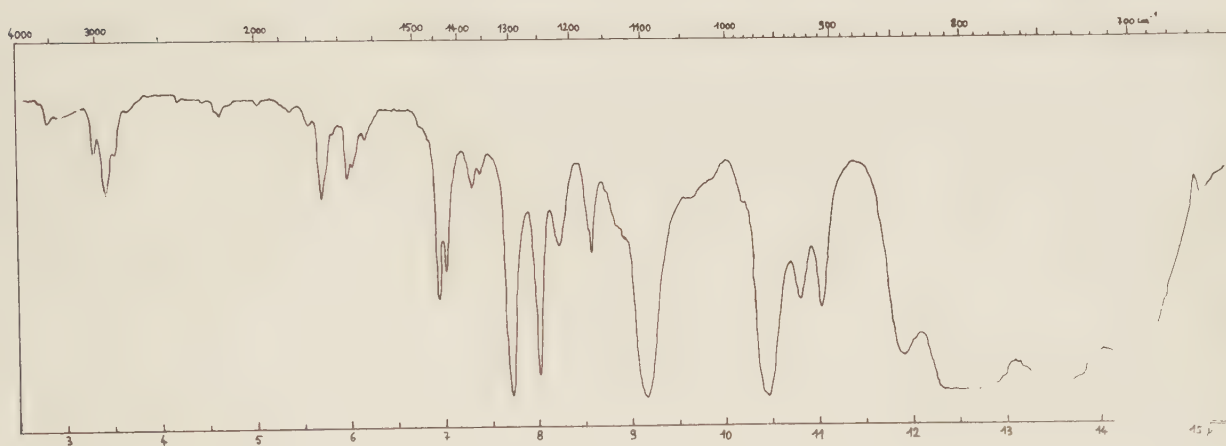
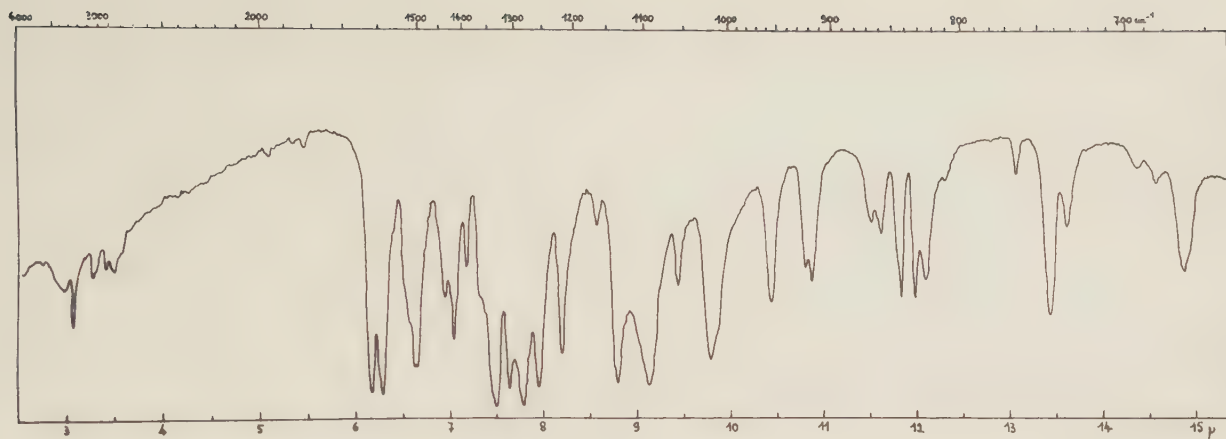
Spectre N° 5 A - Dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'éthoxy-2 dichloro-3,3 propène-2 al (en dispersion dans KBr).



Spectre N° 5 B - Dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'éthoxy-3 dichloro-4,4
butène-3 one-2 (en dispersion dans KBr).

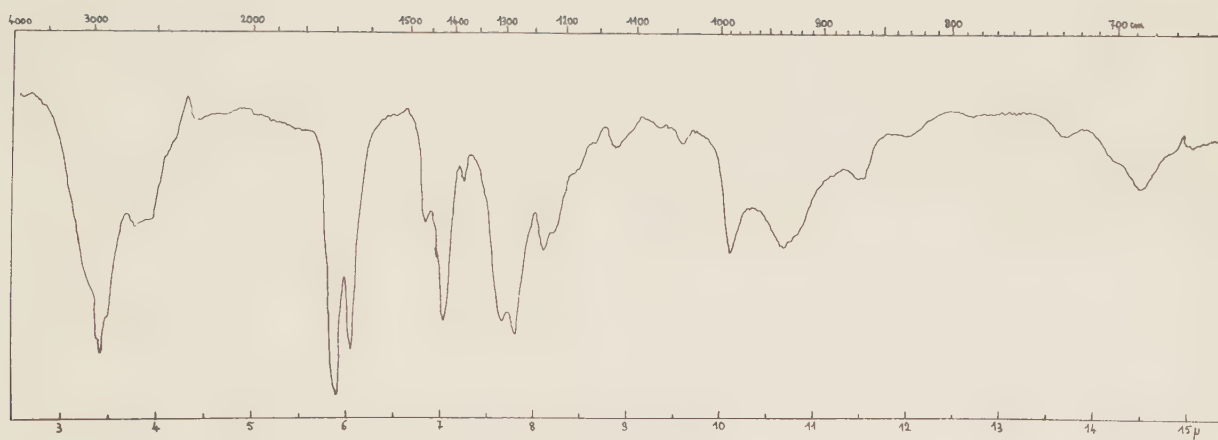
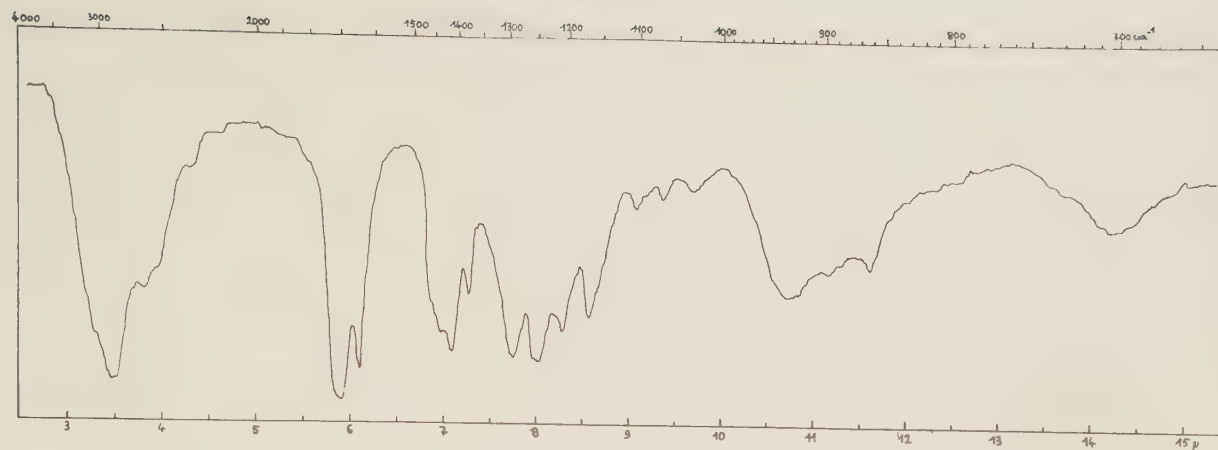
Spectre N° 6 - Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 trans (pur)

Spectre N° 7 - Trichloro-1, 1, 1 octène-2 cis (pur)



Spectre N° 8 A - Octène-2 oïque cis (pur)

Spectre N° 8 B - Octène-2 oïque trans (pur)



COMPOSES NOUVEAUX.

Indices et densités sont pris à 25°.

Les températures sont données sans correction de colonne émergente.

Les composés marqués (x) ont été partiellement décrits.

NOMS DES COMPOSES	FORMULES BRUTES
<u>NITROALCANES.</u>	
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butane	$C_6H_{10}Cl_3NO_3$
Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 propane	$C_4H_6Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 propane	$C_5H_8Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 propane	$C_7H_{12}Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 butane	$C_5H_8Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 butane	$C_6H_{10}Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 butane	$C_8H_{14}Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 diéthoxy-2, 4 nitro-3 butane	$C_8H_{14}Cl_3NO_4$
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butoxy-4 butane	$C_{10}H_{18}Cl_3NO_4$
<u>ALCENES</u>	
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 butène-3	$C_6H_9Cl_3O$
Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 (<u>trans</u>) (x)	$C_4H_4Cl_4$
Trichloro-1, 1, 1 octène-2 (<u>cis</u>)	$C_8H_{13}Cl_3$
<u>NITROALCENES.</u>	
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butène-3	$C_6H_8Cl_3NO_3$
Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 nitro-3 butène-3	$C_6H_8Cl_3NO_2$
Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 nitro-3 butène-3	$C_8H_{12}Cl_3NO_2$
Dichloro-1, 1 éthyl-2 nitro-3 propène-1	$C_5H_7Cl_2NO_2$
Dichloro-1, 1 butyl-2 nitro-3 propène-1	$C_7H_{11}Cl_2NO_2$
Dichloro-1, 1 éthyl-2 nitro-3 butène-1	$C_6H_9Cl_2NO_2$
Dichloro-1, 1 butyl-2 nitro-3 butène-1	$C_8H_{13}Cl_2NO_2$
<u>ALCOOLS</u>	
Trichloro-1, 1, 1 propanediol-2, 3	$C_3H_5Cl_3O_2$
Ester bis-dinitro-3, 5 benzoïque	$C_{17}H_9Cl_3N_4O_{12}$

F	Eb mm/Hg	n_D^{25}	d_4^{25}	Pages
	110°/12 117°/16	1,4734	1,355	15
	70-1°/1	1,4895	1,456	53
	104-5°/12	1,4874	1,4059	53
	100°/1,3	1,4814	1,299	54
	120-2°/19	1,4952	1,406	54
	88-92°/0,8	1,5002	1,346	55
	106,5°/1	1,4868	1,271	55
	97 -100°/0,2	1,4708	1,321	66
	121-6°/0,5	1,4685	1,259	67
	70-6°/17	1,4660	1,231	36
	76-8°/15	1,5095	1,433	115
	100,5°/12	1,4803	1,160	121
	81-81,5°/1	1,4892	1,392	65
	78-80°/0,6	1,4982	1,3879	68
	99-100,5°/0,8	1,4911	1,294	69
	100-2°/18	1,4798	1,318	84
	78-83°/0,5	1,4766	1,233	85
	70°/1,5 - 80°/2	1,4762	1,277	87
	99-100,5°/1,8	1,4740	1,195	88
84-5°	124-6°/15			29
156°				29

NOMS DES COMPOSES	FORMULES BRUTES
<u>ALCOOLS (suite)</u>	
Trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2 (x)	$C_4H_5Cl_3O$
Ester acétique	$C_6H_7Cl_3O_2$
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 propanol-3	$C_5H_9Cl_3O_2$
Phényluréthane	$C_{12}H_{14}Cl_3NO_3$
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 triphényl	$C_{24}H_{23}Cl_3O_2$
Méthoxy-3 propane	
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 butanol-3	$C_6H_{11}Cl_3O_2$
Ester dinitro-3, 5 benzoïque	$C_{13}H_{13}Cl_3N_2O_7$
<u>NITROALCOOLS</u>	
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 nitro-3 butanol-4	$C_6H_{10}Cl_3NO_4$
Trichloro-1, 1, 1 méthyl-2 nitro-3 butanol-4	$C_5H_8Cl_3NO_3$
Phényluréthane	$C_{12}H_{13}Cl_3N_2O_4$
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 méthyl-3 nitro-3 butanol-4	$C_7H_{12}Cl_3NO_4$
Trichloro-1, 1, 1 diméthyl-2, 3 nitro-3 butanol-4	$C_6H_{10}Cl_3NO_3$
Trichloro-1, 1, 1 éthyl-2 méthyl-3 nitro-3 butanol-4	$C_7H_{12}Cl_3NO_3$
Trichloro-1, 1, 1 butyl-2 méthyl-3 nitro-3 butanol-4	$C_9H_{16}Cl_3NO_3$
<u>ALDEHYDES - CETONES.</u>	
Trichloro-1, 1, 1 butanone-2	$C_4H_5Cl_3O$
Ethoxy-2 dichloro-3, 3 propène-2 al	$C_5H_6Cl_2O_2$
Dinitro-2, 4 phénylhydrazone	$C_{11}H_{10}Cl_2N_4O_5$
Méthyl-2 dichloro-3, 3 propène-2 al (x)	$C_4H_4Cl_2O$
Dinitro-2, 4 phénylhydrazone	$C_{10}H_8Cl_2N_4O_4$
Ethyl-2 dichloro-3, 3 propène-2 al	$C_5H_6Cl_2O$
Dinitro-2, 4 phénylhydrazone	$C_{11}H_{10}Cl_2N_4O_4$
Butyl-2 dichloro-3, 3 propène-2 al	$C_7H_{10}Cl_2O$
Dinitro-2, 4 phénylhydrazone	$C_{13}H_{14}Cl_2N_4O_4$
Ethoxy-3 dichloro-4, 4 butène-3 one-2	$C_6H_8Cl_2O_2$
Dinitro-2, 4 phénylhydrazone	$C_{12}H_{12}Cl_2N_4O_5$

F	Eb mm/Hg	n_D^{25}	d_4^{25}	Pages
	70°/14	1,4965	1,417	31
	73-8°/12	1,4660	1,314	114
	102°/13	1,4770	1,364	33
96°				33
109°				33
	108-9°/18	1,4719	1,3168	37
88°				37
	121-4°/1	1,4903	1,420	65
	122-4°/1,1	1,5105	1,506	67
114°				68
69°	123-5°/0,5			70
	77-84°/0,9	1,5015	1,402	70
	100-101,5°/0,8	1,5032		71
113°	103°/0,4			71
	49-54°/14	1,4620	1,366	30
	60-2°/12	1,4822	1,2929	82
185°				82
	32-32,5°/11	1,4990	1,3128	83
193°				83
	53°/18	1,4908	1,232	84
161°				84
	77-80°/14	1,4870	1,154	85
129°				85
	74-7°/10	1,4760	1,248	86
129°				86

NOMS DES COMPOSES	FORMULES BRUTES
<u>AMINES</u>	
Trichloro-1, 1, 1 amino-3 butanol-2	$C_4H_8Cl_3NO$
Trichloro-1, 1, 1 éthoxy-2 amino-3 butane	
Chlorhydrate	$C_6H_{13}Cl_4NO$
Trichloro-1, 1, 1 diéthylamino-4 butène-2	$C_8H_{14}Cl_3N$
Picrate	$C_{14}H_{17}Cl_3N_4O_7$
<u>ACIDES - ESTERS.</u>	
Trichloro-3, 3, 3 éthoxy-2 propanoïque	$C_5H_7Cl_3O_3$
Trichloro-3, 3, 3 éthoxy-2 propanoate de trichloro-3, 3, 3 éthoxy-2 propyle	$C_{10}H_{14}Cl_6O_4$
(Trichlorométhyl-2 ₁ nitro-2 ₂ éthyl)-2 propane-dioate d'éthyle	$C_{10}H_{14}Cl_3NO_6$
Acide α -dichlorométhylène succinique	$C_5H_4Cl_2O_4$
Dichloro-3, 3 propène-2 oïque (x)	$C_3H_2Cl_2O_2$
Sel de S-benzylisothiouronium	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_2S$
Dichloro-3, 3 éthyl-2 propène-2 oïque	
Sel de S-benzylisothiouronium	$C_{13}H_{16}Cl_2N_2O_2S$
Octène-2 oïque <u>cis</u> (x)	$C_8H_{14}O_2$
Sel de S-benzylisothiouronium	$C_{16}H_{24}N_2O_2S$
Octène-2 oïque <u>trans</u>	
Sel de S-benzylisothiouronium	$C_{16}H_{24}N_2O_2S$
<u>COMPOSE DIVERS</u>	
Tétrachloro-1, 1, 1, 3 éthoxy-2 propane	$C_5H_8Cl_4O$

F	Eb mm/Hg	n_D^{25}	d_4^{25}	Pages
108°				17
146°				18
	97-9°/11	1,4820	1,136	126
99°				126
	118-120°/3	1,4769	1,439	35
	148-152°/2	1,4866	1,427	36
	142-4°/0,7	1,4798	1,3809	46
151-2°				103
77°				103
158°				104
156°				105
	119-121°/11	1,4527	0,947	122
154°				123
199°				126
	78-79°/13	1,4730	1,3619	33

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - L. HENRY, C.R.Acad.Sci., 1895, 120, 1262 et 1265.
- 2 - L. HENRY, Bull.Acad.Roy.Belg., 1896, 32, 17.
- 3 - F.D. CHATTAWAY et P. WITHERINGTON, J.chem.Soc., 1935, p.1178.
- 4 - MALKIEL et MASON, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 2515.
- 5 - M. COMPTON, H. HIGGINS, L. Mac BETH, J. OSBORN et H. BURKETT, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3229.
- 6 - F.D. CHATTAWAY, J.G.N. DREWITT et G.D. PARKES, J.chem.Soc., 1936, p. 1294.
- 7 - F.J. VILLANI, F.F. NORD, J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 2608.
- 8 - a) G.B. BACHMAN et N.W. STANDISH, J.org.Chem., 1961, 26, 1474.
b) N.W. STANDISH (Purdue Univ.), Dissert.Abstr.U.S.A., (1960), 21, n° 2, 296. Res.Thèse.
c) G.B. BACHMAN et N.W. STANDISH, (Purdue Research Foundation), U.S.P., 2.999.118, 22 avril 1959 ; Chem.Abstr., 1962, 56, 2331.
- 9 - R.L. WAIN, Proc.Intern.Congr.Crop.Protect., 4th, Hamburg, 1957, 489 (Pub.1961) ; Chem.Abstr., 1962, 56, 1794.
- 10 - J.S. PIZEY et A. BATES, (Wye Coll., Kent Engl.), J.Sci.food agr., 1961, 12, 542 ; Chem.Abstr., 1962, 56, 5152.
- 11 - R.H. KRUG et O.C. ELMER, (Texas Co.), U.S.P., 2.844.538, 22 Juillet 1958 ; Chem.Abstr., 1958, 52, 19115.
- 12 - L. BOUVEAULT et A. WAHL, Bull.Soc.chim., 1903, 29, 643.
- 13 - a) G.D. BUCKLEY et C.W. SCAIFE, J.chem.Soc., 1947, p. 1471.
b) T. YAMASHITA et K. NAMBA, (Toyo Univ., Saitama, Japon) Kogyo Kayaku Kyokaishi, 1963, 23, (6), 293 ; Chem.Abstr., 1963, 59, 8577.

- 14 - H. IRVING et H.I. FULLER, J.chem.Soc., 1948, p. 1989.
- 15 - L. HENRY, Bull.Acad.roy.med.Belg., 1897, 34, 568.
- 16 - H. IRVING, J.chem.Soc., 1963, p. 797.
- 17 - F. BROWER et H. BURKETT, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 1082.
- 18 - A. DORNOW, H.D. JORDAN, A. MÜLLER, Chem.Ber., 1961, 94, 67;
Chem.Abstr., 1961, 55, 11298.
- 19 - LEVY et SCAIFE, J.chem.Soc., 1946, p. 1100.
- 20 - a) E. SCHMIDT et G. RUTZ, Ber., , 1928, 61, 2142.
b) H.B. HASS, A.G. SUSIE et R.L. HEIDER, J.org.Chem., 1950, 15, 8.
c) D. NIGHTINGALE et J.R. JANES, J.amer.chem.Soc. 1944, 66, 352.
d) N. LEVY, C.W. SCAIFE et A.E. WILDER-SMITH, J.chem.Soc.,
1948, p. 57.
e) T.F. WOOD, U.S.P., 2.673.333, 23 mars 1954.
f) H. FEUER et R. MILLER, J.Org.Chem., 1961, 26, 1348 et 1357.
- 21 - a) D.J. COOK, O.R. PIERCE, E.T. Mc BEE, J.amer.chem.Soc.,
1954, 76, 83.
b) E.T. Mc BEE, D.J. COOK et O.R. PIERCE, U.S.P., 2.997.505,
22 Août 1961 ; Chem.Abstr., 1962, 56, 321.
- 22 - BLOMQUIST, TAPP et JOHNSON, J.amer.chem.Soc., 1945, 67, 1519.
- 23 - M.H. GOLD, J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 2544.
- 24 - H. SCHWARTZ et J. NELLES, U.S.P., 2.257.980, 7 octobre 1942.
- 25 - H. BLUESTONE, (Diamond Alkali Co.), U.S.P., 2.895.869,
21 Juillet 1959 ; Chem.Abstr., 1959, 53, 22718.
- 26 - a) ROSENMUND, Ber., 1913, 46, 1034.
b) MEISENHEIMER et HEIM, Ber., 1905, 38, 467.
c) MEISENHEIMER et JOCHELSON, Ann., 1907, 355, 293.
d) LOEVENICH, KOCH et PUCKNAT, Ber., 1930, 63, 636.
- 27 - a) WIELAND, Ann., 1903, 328, 189.
b) FRIEDLANDER, MAHLY et LAZARUS, Ann., 1885, 229, 210, 234.
c) FLÜRSCHHEIM , J. Prakt.Chem., 1902, 66, 16.
- 28 - E.T. Mc BEE, C.W. ROBERTS et C.E. HATHAWAY,
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 3851.
- 29 - A. LAMBERT, C.W. SCAIFE et A.E. WILDER-SMITH,
J.chem.Soc., 1947, p. 1474.
W.J. SEAGERS et P.J. ELVING, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 2947.

- 30 - E.T. Mc BEE, C.E. HATHAWAY et C.W. ROBERTS,
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4053.
- 31 - I. THOMPSON, S. LOULOUDIS, R. FULMER , F. EVANS et
H. BURKETT, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 5006.
- 32 - H. BURKETT, G. NELSON, W. WRIGHT, J.amer.chem.Soc.,
1958, 80, 5812.
- 33 - J. MATHIEU et A. ALLAIS, Principes de synthèse organique,
Introduction au mécanisme des réactions, Masson et Cie, 1957.
- 34 - R. SCHRÖTER et F. MÖLLER , Methoden der Organischen Chemie
(Houben-Weyl), Vol. XI/1, p. 360-490, Stuttgart, 1957.
- 35 - F.D. CHATTAWAY et P. WITHERINGTON, J.chem.Soc., 1935,
p. 1623.
- 36 - J. COLONGE et A. PERROT, C.R.Acad.Sci., 1954, 239, 541.
A. PERROT, Thèse Lyon 1955.
- 37 - R. PIRIA, Ann.Chim.Phys., 1848, 22, 160.
- 38 - H. FELKIN, Bull.Soc.chim., 1959, p. 20.
- 39 - W. HÜCKEL , Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie,
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1956, 8e ed., T. I.,
p. 416-422.
- 40 - a) C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry,
G. Bell and Sons, Ltd, Londres, 1953, p. 395-400.
b) Idem, p. 350-355.
- 41 - A.T. AUSTIN, Thèse, Londres, 1950.
- 42 - T.W.J. TAYLOR , J.chem.Soc., 1928, p. 1099.
T.W.J. TAYLOR et L.S. PRICE, J.chem.Soc., 1929, p. 2052 .
C.K. INGOLD, Bull.Soc.chim., 1952, p. 667.
H. SCHMID, Chem.Ztg., 1954, 78, 565.
E.D. HUGHES, C.K. INGOLD et J.H. RIDD, J.chem.Soc., 1958,
p. 88.
- 43 - A. STREITWIESER et W.D. SCHAEFFER, J.amer.chem.Soc.,
1957, 79, 2888.
M.J. S. DEWAR, The electronic theory of organic chemistry,
Oxford Univ.Press. , Londres, 1949, p. 211.
L.G. CANNEL et R.W. TAFT, Abstr.Papers 129th - Meeting A.C.S.
1956, p. 46 N.
A. STREITWIESER, J.org.Chem., 1957, 22, 861.
- 44 - E. FOURNEAU, V. GRIGNARD Traité de chimie organique, Masson
et Cie, Paris 1941, T. XII, p. 393.
H. FELKIN, Thèse, Paris 1954.

- 45 - B. TCHOUBAR, Thèse Paris 1946 ; Bull.Soc.chim. 1949, 16, 169.
- 46 - H. FELKIN, C.R.Acad.Sci., 1948, 226, 819 ; Bull.Soc.chim., 1951, C. 52 ; C.R.Acad.Sci., 1952, 234, 2203 ; Bull.Soc.chim., 1960, p. 1582.
- 47 - I. ELPHIMOFF-FELKIN et B. TCHOUBAR, C.R.Acad.Sci., 1950, 231, 1314.
- I. DOSTROVSKY, E.D. HUGHES et C.K. INGOLD, J.chem.Soc., 1946, p. 173.
- I. DOSTROVSKY et D. SAMUEL, J.chem.Soc., 1954, p. 658.
- A. BRODHAG et C.R. HAUSER, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 3024.
- 48 - J. COLONGE et P. JELTSCH, Bull.Soc.chim., 1963, p. 1288.
- P. JELTSCH, Thèse Lyon, 1963.
- 49 - D. GAGNAIRE, Bull.Soc.Chim., 1960, 27, 1813.
- 50 - L.J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 1962.
- 51 - H. NORMANT et J. FICINI, Bull.Soc.chim., 1956, 23, 1441.
- 52 - J. DOEUVRE, Bull.Soc.chim., 1929, 45, 140.
- Y.R. NAVES, Helv.chim.Acta, 1949, 32, (1), 1154.
- 53 - a) R. L. HEATH et A. LAMBERT, J.chem.Soc., 1947, p. 1477.
- b) R. L. HEATH et H.A. PIGGOTT, idem., 1947, p. 1481.
- c) R. L. HEATH et J.D. ROSE, Idem., 1947, p. 1485.
- d) R. L. HEATH et J.D. ROSE, Idem., 1947, p. 1487.
- e) A. LAMBERT et H.A. PIGGOTT, Idem., 1947, p. 1489.
- f) G.D. BUCKLEY, Idem., 1947, p. 1494.
- g) G.D. BUCKLEY et E. ELLERY, Idem., 1947, p. 1497.
- h) G.D. BUCKLEY, R.L. HEATH et J.D. ROSE, Idem., 1947, p. 1500.
- 54 - A. LAMBERT, J.D. ROSE et B.C.L. WEEDON, J.chem.Soc., 1949, p. 42.
- 55 - F.D. CHATTAWAY, J.chem.Soc., 1936, p. 355.
- 56 - F.D. CHATTAWAY, J.G.N. DREWITT et G.D. PARKES, J.chem.Soc., 1936, p. 1530.
- 57 - H. BLUESTONE, (Diamond Alkali Co.) U.S.P. 2.917.551, 15 décembre 1959 ; Chem.Abstr., 1960, 54, 9870.
- 58 - H. BURKETT et Wm. WRIGHT, J.org.Chem., 1960, 25, 276.
- 59 - A.A. DUDINSKAYA, G.A. SHVEKHGEIMER et S.S. NOVIKOV, (N.D. Zelinskii Inst.Org.Chem.Moscou), Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R. Otdel.khim.Nauk., 1961, 522; Chem.Abstr., 1961, 55, 24599.

- 60 - H. SHECHTER, D.E. LEY et E.B. ROBERSON, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4984.
- 61 - A. DORNOW et A. MÜLLER, Chem.Ber., 1960, 93, 32 ; Chem.Abstr., 1960, 54, 9726.
- 62 - E.P. KOHLER et H. ENGELBRECHT, J.amer.chem.Soc., 1919, 41, 764 .
- 63 - C.T. BAHNER, U.S.P., 2.425.276, 5 Août 1947 ; Chem.Abstr., 1947, 41, 7410.
C.T. BAHNER, U.S.P., 2.426.158, 26 Août 1947 ; Chem.Abstr., 1947, 41, 7410.
C.T. BAHNER, U.S.P., 2.431.451, 25 Novembre 1947 ; Chem.Abstr., 1948, 42, 2615.
- 64 - C.A. GROB et K. CAMENISCH, Helv.chim.Acta, 1953, 36, 49.
H.R. SNYDER et W.E. HAMLIN, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 5082.
- 65 - V.V. PEREKALIN et LERNER, Zh.priklad.Khim., 1956, 29, 1610 ; Chem.Abstr., 1957, 51, 2595.
- 66 - J. COLONGE et J.M. POUCHOL, Bull.Soc.chim., 1962, p. 596.
J.M. POUCHOL, Thèse, Lyon 1961.
- 67 - J. COLONGE, G. DESCOTES et C. PAILLOUX, Bull.Soc.chim., 1963, p. 2610 ; C. PAILLOUX, Thèse, Lyon 1963.
- 68 - E.P. KOHLER, Amer.chem.J., 1903, 29, 352 ; Amer.chem.J., 1904, 31, 642.
- 69 - M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, Grignard reactions of non metallic substances, 1954, p. 196.
F. RUNGE, Organometallverbindungen, 1944, p. 405.
- 70 - E.R. ALEXANDER, J.D. Mc COLLUM et D.E. PAUL, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 4791.
- 71 - S. WIDEQVIST, Arkivför Kemi., 1946, B 23, N° 4, p. 3 ; Chem.Abstr. 1947, 41, 1615.
- 72 - L. HORNER et H. SCHWAHN, Ann., 1955, 591, 99.
- 73 - E.P. KOHLER et J.F. STONE, J.amer.chem.Soc., 1930, 52, 761.
- 74 - J. THIELE, Ann., 1902, 325, 1; Ber., 1899, 32, 1293.
- 75 - J. BOILEAU, Thèse Paris 1953 ; Mémorial des Poudres 35, annexe (1953).
- 76 - C.J. SCHMIDLE et R.C. MANSFIELD, Ind.Engng.Chem., 1952, 44, 1390.
- 77 - C.A. SPRANG et Ed.F. DEGERING, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 1063 et 1735.

- 78 - H. B. HASS et B. M. VANDERBILT, Ind. Engng. Chem., 1940, 32, 34.
- 79 - E. SCHMIDT et R. WILKENDORF, Ber., 1919, 52, 392.
- 80 - J. CONTROULIS, M. C. REBSTOCK et H. M. CROOKS, J. amer. chem. Soc.; 1949, 71, 2465.
- 81 - J. KAMLET, U.S.P., 2.151.517, 21 mars 1939.
- 82 - B. PRIEBS, Ann., 1884, 225, 319.
- 83 - E. KNOEVENAGEL et L. WALTER, Ber., 1904, 37, 4505.
- 84 - L. BOUVEAULT et A. WAHL, C.R. Acad. Sci., 1902, 135, 41.
- 85 - W. E. NOLAND, Chem. Rev., 1955, 55, 137.
- 86 - K. JOHNSON et E. F. DEGERING, J. org. Chem., 1943, 8, 10.
A. P. HOWE et H. B. HASS, Ind. Engng. Chem., 1946, 38, 251.
- 87 - E. E. Van TAMELEN et R. J. THIEDE, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 2615.
M. F. HAWTHORNE, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2510.
- 88 - N. KORNBLUM et G. E. GRAHAM, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4041.
H. FEUER et A. T. NIELSEN, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 688.
- 89 - W. E. NOLAND, J. H. COOLEY et P. A. Mc WEIGH, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1209.
- 90 - Ger. Pat., 237.358 (1909), Soc. chim. des Usines du Rhône.
Ger. Pat., 246.659, Soc. chim. des Usines du Rhône
S. NAMETKIN et E. POSDNJAKOVA, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1913, 45, 1420.
S. NAMETKIN, M. DOBROVOLSKAJA et M. OPARINA, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1915, 47, 409.
S. NAMETKIN et L. A. ABAKUMOVSKAJA, idem., 1915, 47, 414.
S. NAMETKIN et A. CHUCHRIKOVA, idem., 1915, 47, 425.
S. NAMETKIN, idem., 1915, 47, 1590.
S. NAMETKIN et L. BRUESSOFF, Ann., 1927, 459, 144, 153.
S. NAMETKIN et O. MADAEF-SSITSCHIEFF, Ber., 1926, 59, 370.
S. NAMETKIN et A. ZABRODINA, idem., 1936, 69, 1789.
- 91 - H. SHECHTER et F. T. WILLIAMS, J. org. Chem., 1962, 27, 3699.
- 92 - H. SHECHTER et R. B. KAPLAN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3980.
- 93 - A. ANGELI, V. CASTELLANA et R. FERRERO, Atti. Accad. Lincei, 1909, 18, 38; Chem. Abstr., 1910, 4, 1739.

- 93 (suite) - A. ANGELI et L. ALESSANDRI, Atti. Accad. Lincei, 1910, 19, I, 784 ; Chem. Abstr., 1910, 4, 2634.
G.B. BROWN et R. L. SHRINER, J. Org. Chem., 1938, 2, 376.
- 94 - R. B. KAPLAN et H. SHECHTER, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3535.
- 95 - D.G. KUNDIGER, G.F. MORRIS et C.R. DICK (Dow Chemical Co.) U.S.P., 2.942.031, 21 juin 1960 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 24407.
- 96 - D.G. KUNDIGER, G.F. MORRIS, U.S.P., 2.969.389 ; 24 janvier 1961 ; Chem. Abstr., 1961, 55, 14390.
G.F. MORRIS (Kansas State Univ., Manhattan), Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.), L. C. Card No. Mic. 61-1000, 96 pp ; Dissertation Abstr., 1961, 21, 3273.
- 97 - L.A. JONES, J.C. HOLMES et R.B. SELIGMAN, Anal. Chem., 1956, 28, 191.
- 98 - A.E. GILLAM et E.S. STERN, Introduction to Electronic absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, Londres, Edward Arnold Ltd. 1960.
- 99 - V. MEYER et C. WURSTER, Ber., 1873, 6, 1178.
- 100 - S.B. LIPPINCOTT et H.B. HASS, Ind. Engng. Chem., 1939, 31, 118.
- 101 - H.B. HASS et E.F. RILEY, Chem. Rev., 1943, 32, 373.
H.B. HASS, Ind. Engng. Chem., 1943, 35, 1146.
- 102 - V.V. PEREKALIN et A.S. SOPOVA, Zh. Obshch. Khim., 1954, 24, 513 ; Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1954, 95, 993 ; Chem. Abstr., 1955, 49, 6180.
- 103 - J. COLONGE et J.M. POUCHOL, Bull. Soc. chim., 1962, p. 832.
- 104 - M.J. KAMLET, L1. A. KAPLAN et J.C. DACONS, J. org. Chem., 1961, 26, 4371.
- 105 - E. BAMBERGER et E. RUST, Ber., 1902, 35, 45.
- 106 - C.D. NENITZESCU et D. A. ISACESCU, Bull. Soc. chim. Romania, 1932, 14, 53.
- 107 - V. GRIGNARD, Traité de Chimie Organique, Masson et Cie, Paris 1939, T. IX, p. 392.
Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 1961, 2, III, 1246.
- 108 - R. H. DEWOLFE et W.G. YOUNG, Chem. Rev., 1956, 56, 763.
- 109 - C. PREVOST et C. GEORGOULIS, Bull. Soc. chim., 1957, p. 1185.
- 110 - P. MIGINIAC, Ann. Chim., 1962, 7, 445.
- 111 - E.M. HODNETT et A.M. SCHNITZER, Proc. Okla. Acad. Sci., 1951, 32, 94 ; Chem. Abstr., 1954, 48, 1240.
- 112 - J.A. PEGOLOTTI et W.G. YOUNG, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3251.

- 113 - E.C. LADD, M.P. HARVEY, D.E. CABLE et A. SZAYNA,
U.S.P., 2.725.411, 29 novembre 1955 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 2885.
- 114 - S. WINSTEIN, Cité par P.D. BARTLETT dans "Organic Chemistry "
de H. GILMAN , Vol. 3, John Wiley and Sons, Inc. New-York, N. Y.
1953.
- 115 - G. DUPONT, R. DULOU et C. PIGEROL, C.R. Acad. Sci., 1955, 240,
628.
- 116 - V. GRIGNARD, Traité de Chimie Organique, Tome IX, p. 425 ;
Masson et Cie, Paris 1939.
Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, E, III, 2, p. 1340 (1961);
E. II, 2, p. 413 (1942).
- 117 - J.R. JOHNSON, Organic Reactions, Vol. I, p. 233-234 ; 248 - 250.
- 118 - M. JACOBSON, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 2584.
- 119 - A.W. JOHNSON, J. chem. Soc., 1946, p. 1009, 1014.
- 120 - J.B. CONANT, et R.E. HUSSEY, J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 476.
J.B. CONANT, W.R. KIRNER et R.E. HUSSEY, J. amer. chem. Soc.,
1925, 47, 488.
J.B. CONANT et W. R. KIRNER, J. amer. chem. Soc., 1924, 46, 232.
M. TAMELE, C.J. OTT, K.E. MARPLE et G. HEARNE,
Ind. Engng. Chem., 1941, 33, 119.
- 121 - L.W. ANDREWS, J. amer. chem. Soc., 1903, 25, 756.
R. GELIN, Thèse Lyon, 1954.
G. POILANE, Thèse Lyon 1954.
-

TABLE DES MATIERES.

	Pages
<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE :</u>	
Préparation et désamination nitreuse d'amines complexes α -trichlorométhylées.	
<u>CHAPITRE I</u> - Préparation des amines α -trichlorométhylées	5
- A - Partie Théorique	5
- B - Partie Expérimentale.	12
<u>CHAPITRE II</u> - Désamination nitreuse des amines primaires trichlorométhylées à fonctions complexes.	19
- A - Partie Théorique	19
- B - Partie Expérimentale.	28
<u>DEUXIEME PARTIE :</u>	
Etude de quelques réactions d'addition sur les trichlorométhyl-1 nitro-2 alcènes.	
<u>INTRODUCTION</u> -	41
<u>CHAPITRE I</u> - Addition du malonate d'éthyle.	43
- A - Partie Théorique	43
- B - Partie Expérimentale	45
<u>CHAPITRE II</u> : Addition des composés organomagnésiens mixtes.	47
- A - Partie Théorique	47
- B - Partie Expérimentale.	52

TROISIEME PARTIE :

Etude des trichloro-1, 1, 1 nitro-3 alcanes .

<u>CHAPITRE I :</u>	Condensation du formaldéhyde.	59
- A -	Partie Théorique	59
- B -	Partie Expérimentale.	64
<u>CHAPITRE II :</u>	Oxydation par le permanganate de potassium.	73
- A -	Partie Théorique	73
- B -	Partie Expérimentale	81
	Spectres U. V.	93
<u>CHAPITRE III :</u>	Hydrolyse acide de quelques trichloro-1, 1, 1 nitro-3 alcanes primaires.	97
- A -	Partie Théorique	97
- B -	Partie Expérimentale.	102

QUATRIEME PARTIE :

Préparation et étude du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2.

<u>CHAPITRE I :</u>	Préparation du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2.	109
- A -	Partie Théorique	109
- B -	Partie Expérimentale.	113
<u>CHAPITRE II :</u>	Etude du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2.	117
- A -	Partie Théorique	117
- B -	Partie Expérimentale.	121
	I - Action du bromure de n-butylmagnésium	121
	II - Action de la diéthylamine	126
	III - Réactivité du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2.	127
CONCLUSIONS GENERALES		131
SPECTRES INFRAROUGES		133
COMPOSES NOUVEAUX		145
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.		153

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté

"PERMEATION LIQUIDE-GAZ"

Vu :
Les Membres du Jury :

J. COLONGE

J. DREUX

G. DESCOTES

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 9 Mars 1964

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Avril 1964

